



**Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets**

**⑪ Veröffentlichungsnummer:**

0093854  
A2

12

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: B3102407.0

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 L 27/06

② Anmeldetag: 11.03.83

© Priorität: 06.05.82 DE 3216989

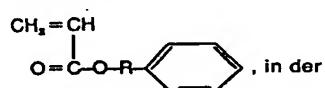
71 Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG. - RSP  
Patente / PB 15 - Postfach 13 20, D-4370 Marl 1 (DE)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.11.83  
Patentblatt 83/48

**Erfinder: Stützel, Bernhard, Dr., Stargarder Strasse 32,  
D-4370 Marl (DE)**

#### **Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid.**

57 Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid enthalten als schlagzäh machende Komponente Polymerisate von Monomeren der folgenden Formel



R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher gegebenenfalls 1 bis 3 Ethersauerstoffatome enthält.

EP 093854 A2

Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid

Modifizierte Polyvinylchlorid-Formmassen, die eine Schlagzähigkeit und eine gewisse Transparenz aufweisen, sind in der Literatur bereits beschrieben worden.

- 5 So wird gemäß DE-AS 20 03 331 beispielsweise ein Ppropfpolymeres aus Vinylchlorid und chloriertem Polyethylen hergestellt, welches überlegene Eigenschaften hinsichtlich Transparenz und Schlagfestigkeit besitzen soll (l. C. Spalte 1, Zeilen 1 bis 25). Wie die nachfolgenden Vergleichsversuche zeigen, sind die Eigenschaften dieses  
10 Ppropfpolymeren bezüglich Transparenz und Schlagfestigkeit jedoch durchaus verbesserungswürdig.

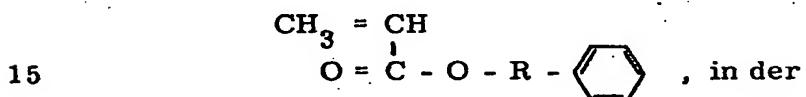
In der DE-AS 20 13 020 sind Ppropfmischpolymerivate beschrieben, zu deren Herstellung zunächst eine Monomerenmischung aus Styrol  
15 oder  $\alpha$ -Methylstyrol in Gegenwart von vernetzend wirkenden Comonomeren auf ein Butyl- oder 2-Ethylhexylacrylat-Polymerisat ppropfpolymerisiert wird, woraufhin in Gegenwart des so entstandenen Ppropfpolymeren die Polymerisation des Vinylchlorids in Suspension erfolgt.

20 Wie die nachfolgend gebrachten Vergleichsversuche ausweisen, lassen sich so Polyvinylchlorid-Formmassen herstellen, welche in bezug auf Transparenz und Schlagzähigkeit noch nicht zufriedenstellend sind.

25 Andere Literaturstellen, wie beispielsweise DE-PS 26 21 522, beschreiben transparente schlagzähe Polyvinylchlorid-Formmassen, deren Herstellung durch Mischen von Polyvinylchlorid, einem Ppropfpolymeren und einem Copolymeren hergestellt wird, wobei das

Pfropf- und das Copolymer aus jeweils mindestens 3 Komponenten bestehen und durch mehrstufige Polymerisation herzustellen sind. Angesichts dieser aufwendigen Herstellungsweise stellt sich die Aufgabe, hochschlagzähe und hochtransparente Polyvinylchlorid-Formmassen zur Verfügung zu stellen, zu deren Herstellung nur ein vergleichsweise geringer Aufwand notwendig ist.

Es wurden nun überraschenderweise hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid oder zumindest 70 Gewichtsprozent aus Vinylchlorid-Einheiten bestehenden Mischpolymeren gefunden, welche als schlagzäh machende Komponente Polymerisate von Monomeren der folgenden Formel



R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher gegebenenfalls durch 1 bis 2 Ethersauerstoffatome unterbrochen ist, wobei der geradkettige Anteil wenigstens 3 Kohlenstoffatome enthält, enthalten.

Die schlagzäh machende Komponente hat ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von  $10^4$  bis  $5 \cdot 10^8$ , vorzugsweise von  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^7$ .

25      Die hochtransparenten schlagzähnen Formmassen enthalten die schlagzäh machende Komponente in Mengen von 1 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 3 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung aus Polyvinylchlorid (bzw. Vinylchloridmischpolymerisat) und schlagzäh machende Komponenten.

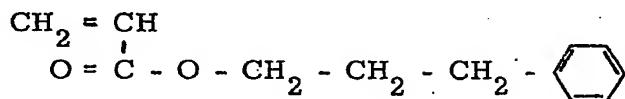
30      Die schlagzäh machende Komponente enthält 0 bis 30 Gewichtsprozent aliphatische Acrylsäureester mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest. Die schlagzäh machende Komponente kann auch in Gegen-

wart vernetzend wirkender Verbindungen hergestellt sein oder vor ihrer Einarbeitung mit vernetzend wirkenden Verbindungen umgesetzt werden.

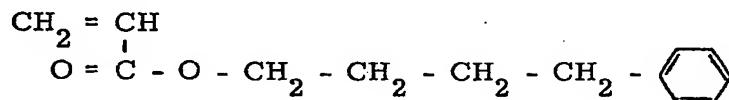
- 5 Die Polymerisation des Vinylchlorids kann in üblicher Weise vor sich gehen. Es können dabei beliebig die Verfahren der Massopolymerisation, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation angewendet werden, wie sie beispielsweise in der Monographie von Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerivate, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, (1965), auf den Seiten 1 bis 59 beschrieben sind.

Die schlagfest machende Komponente ist ein Polymeres z. B. folgender Monomerer:

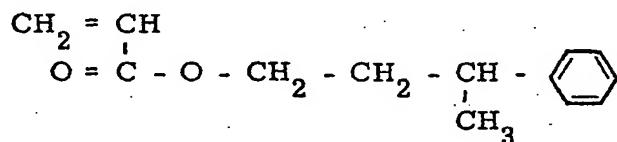
- 15 3-Phenyl-n-propyl-acrylat:



- 20 4-Phenyl-n-butyl-acrylat:



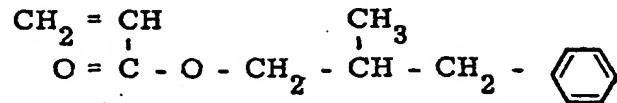
- 25 (3-Phenyl-3-methyl)-propyl-acrylat:



- 30

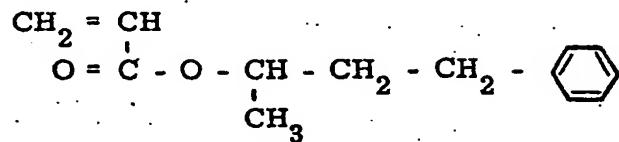
- (3-Phenyl-2-methyl)-propyl-acrylat:

0093854  
O.Z. 3808

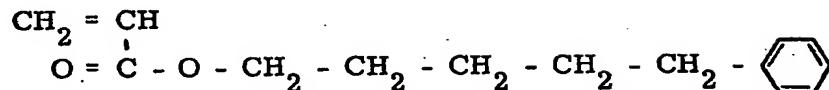


### (3-Phenyl-1-methyl)-propyl-acrylat:

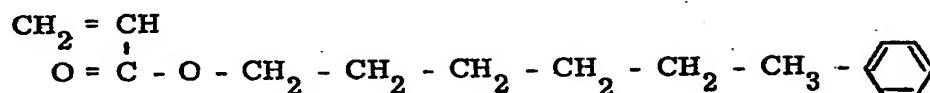
5



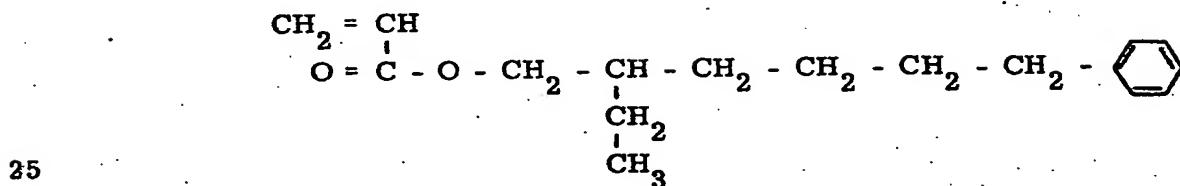
### 10 5-Phenyl-n-pentyl-acrylat:



### 15 6-Phenyl-n-hexyl-acrylat:

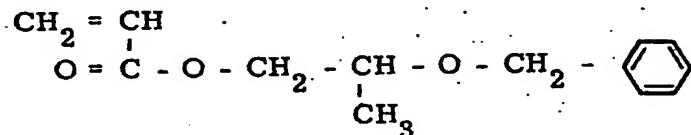


### 20 (6-Phenyl-2-ethyl)-hexylacrylat:



### Benzyl-oxyisopropyl-acrylat:

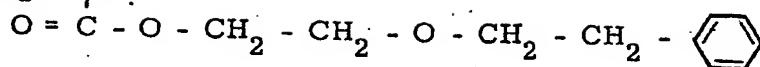
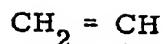
30



#### **2-Phenylethyl-oxyethyl-acrylat:**

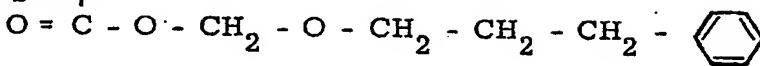
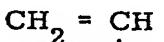
0093854  
O.Z. 3808

- 5 -



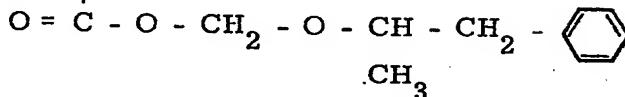
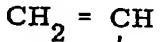
3-Phenylpropyl-oxymethyl-acrylat:

5



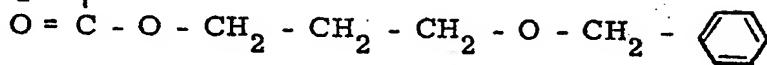
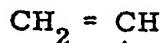
3-Phenylisopropyl-oxymethyl-acrylat:

10

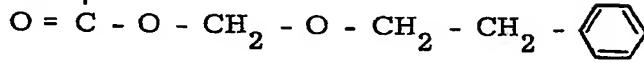
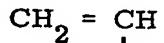


.CH<sub>3</sub>

15 Benzyl-oxypropyl-acrylat:



20 2-Phenylethyl-oxymethyl-acrylat:



25 Zugrundeliegende Alkohole können z. B. nach folgenden bereits beschriebenen Methoden hergestellt werden:

1. Das 3-Phenylpropanol-1 kann aus Styrol durch Anlagerung von 2 Mol Formaldehyd und anschließender Hydrierung hergestellt werden (Organic Syntheses, Vol. IV, Seiten 786/787 und Seiten 798/799).

30

2. Das 4-Phenylbutanol-1 kann aus  $\beta$ -Phenethylmagnesiumbromid und Ethylenoxid hergestellt werden (J. Am. Chem. Soc. 46, 242).
- 5 3. Das 1-Methyl-3-phenyl-propanol-1 kann man aus Methyl-(phenyl-  
ethyl)-keton durch Reduktion erhalten (Collect. Czech. Chem.  
Commun. 1976, 41 (8), 2264).
- 10 4. 3-Phenyl-3-methyl-propanol-1 kann nach vorangegangener Trans-  
metallierung durch Umsetzung der  $\alpha$ -Natriumverbindung des  
Ethylbenzols mit Ethylenoxid erhalten werden (Japan. Kokai  
73 75 551, 14.01.1972).
- 15 5. Das 2-Methyl-3-phenylpropanol-1 kann durch Alanat-Reduktion  
des Natriumsalzes von Benzylmalonsäurediethylester erhalten  
werden (Chem. Ber. 1970, 103, 3771).
- 20 6. Etylenglykolmonophenethylether erhält man aus 2-Phenylethanol  
und Ethylenoxid unter Säurekatalyse (Bull. soc. Chem. 8 (1941),  
170 - 85).
- 25 Die schlagzäh machende Komponente ist ein Polymeres von Phenyl-  
alkyl-acrylsäureestern der Formel
- $$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{ ---} \text{CH ---} \xrightarrow{x} \\ | \\ \text{O = C --- O --- R ---} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}, \text{ in der}$$
- R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls durch ein Ethersauerstoffatom unterbrochen ist, wobei der geradkettige Anteil wenigstens 30 3 Kohlenstoffatome enthält, und x für eine Zahl von  $20 \text{ bis } 5 \cdot 10^5$  steht. Vorzugsweise steht x für eine Zahl von 50 bis 50 000.

Ein Teil der o. g. Polymeren aus phenylsubstituierten Acrylsäure-estern, bei denen  $R = -\{ -CH_2 - \}_y$  mit  $y = 5 - 8$  darstellt, und deren Herstellung ist bereits in der US-PS 3 751 449 beschrieben. Sie werden gemäß dieser Literaturstelle als druckempfindliche Adhesive

5 verwendet, wobei ihre Bedeutung in Zusammenhang mit PVC-Massen jedoch nicht erkannt wurde.

Die Polymeren lassen sich durch übliche Polymerisation in Masse, in Lösung, in Emulsion oder in Suspension aus den o. a. Monomeren herstellen in analoger Weise, wie dies in der Monographie Monometric Acrylic Esters von Riddle, Reinhold Publishing Corp. (1954) auf den Seiten 37 bis 56 oder auch in der Monographie Acrylic Resins von Horn, Reinhold Publishing Corp. (1960), Seiten 26 bis 29, beschrieben ist.

15 Besonders zweckmäßig ist die Herstellung der Polymeren durch Emulsionspolymerisation.

Als Emulgatoren lassen sich die bekannten Typen einsetzen. Es kommen insbesondere ionogene infrage, z. B. Salze von Carbonsäure, wie Natriumcaprinat, Natriumlaurat, Natriummyristat, Natriumpalmitat. Weiterhin eignen sich Salze primärer und sekundärer Alkylsulfate, z. B. Natriumcaprylsulfat, Natriumlaurylsulfat, Natrium-myristylsulfat und Natriumoleylsulfat. Ebenso kommen infrage Sulfate veresterter Polyoxyverbindungen, wie monofettsaurer Glycerin-schwefelsäureester, Salze primärer und sekundärer Alkylsulfonate, wie Natriumethylsulfonat, Natriumstearylsulfonat, Natriumoleylsulfonat, n-Alkansulfonate mit statistischer Verteilung der Sulfonsäuregruppe und Kettenlänge  $C_{13} - C_{17}$  usw. Es können auch Alkylarylsulfonate eingesetzt werden, z. B. das Na-Salz der p-n-Dodecylbenzolsulfonsäure.

Weiterhin kommen auch Gemische von Emulgatoren in Betracht. Zu den genannten Emulgatoren können auch zusätzlich Hilfsstoffe beigegeben werden, z. B. Alkohole, wie Laurylalkohol, Ester, wie Sorbitmonolaurat und Carbonsäureglykolester.

5

Die Konzentration der Emulgatoren beträgt 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent, bezogen auf Monomer.

10

Als Katalysatoren kommen die bei der Emulsionspolymerisation üblicherweise angewandten wasserlöslichen Verbindungen infrage, wie wasserlösliches Persulfat, z. B. Na-, oder K-Persulfat gegebenenfalls kombiniert mit einer reduzierenden Komponente, wie wasserlösliches Bisulfit, Hydrosulfit, Hydrazin, Thiosulfat, Formaldehydsulfoxylate; Wasserstoffperoxid kombiniert mit reduzierenden Komponenten, wie Bisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin oder Ascorbinsäure, ferner wasserlösliches Persulfat kombiniert mit Wasserstoffperoxid und einer aktivierenden Komponente, wie Kupfersalze, welche im alkalischen Medium mit Komplexbildnern, wie Pyrophosphaten, einzusetzen sind. Es werden die üblichen Konzentrationen angewendet.

15

20

25

30

Die Polymerisationstemperatur sollte 5 bis 120 °C betragen, vorzugsweise jedoch 40 bis 90 °C. Die Polymeren haben in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung, wie dies anhand der Beispiele später erläutert wird. In den Molekulargewichtsmittelwerten, ermittelt durch Gelpermeationschromatografie (GPC), zeigen sich diese breiten Molekulargewichtsverteilungen, indem zahlenmittlere Molekulargewichte von  $5 \cdot 10^3$  bis  $5 \cdot 10^4$  und gewichtsmittlere Molekulargewichte von  $5 \cdot 10^5$  bis  $5 \cdot 10^8$  möglich sind. Als Endgruppen treten in bekannter Weise eingebaute Katalysatorreste auf. Die Polymeren sind ataktisch.

Bei der Lösungspolymerisation können z. B. folgende Lösungsmittel eingesetzt werden: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylool o. ä., Ether, wie Tetrahydrofuran, Diethylether o. ä.

5 Als Katalysatoren kommen z. B. infrage: organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Succinylperoxid, Lauroylperoxid o. ä., Percarbonate, wie Isopropylpercarbonat, Cyclohexylpercarbonat; Peroxydicarbonate, wie Dicetylperoxydicarbonat; Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril etc.

10

Die Polymerisationstemperatur sollte zwischen 20 und 120 °C liegen.

Bei der Massepolymerisation können z. B. folgende Katalysatoren angewendet werden: organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Succinylperoxid, Lauroylperoxid; Percarbonate, wie Isopropylpercarbonat, Cyclohexylpercarbonat; Peroxydicarbonate, wie Dicetylperoxydicarbonat; Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril etc.

Die Polymerisationstemperatur sollte 20 bis 180 °C betragen.

20

In der Suspensionspolymerisation können als Suspensionsstabilisatoren eingesetzt werden: handelsübliche Hydroxypropylcellulosen, Hydroxyethylcellulosen, teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidon, Methylcellulosen, Gelatine oder Mischungen dieser Stabilisatoren.

25

Als Katalysatoren kommen z. B. infrage: organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Succinylperoxid, Lauroylperoxid; Percarbonate, wie Isopropylpercarbonat, Cyclohexylpercarbonat; Peroxydicarbonate, wie Dicetylperoxydicarbonat; Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril etc.

30

Die Polymerisationstemperatur sollte 20 bis 120 °C betragen.

Die Herstellung der Mischpolymerisate mit bis zu 30 Gewichtsprozent an aliphatischen Acrylsäureestern mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen geht 5 nach den oben beschriebenen Methoden vor sich. Als aliphatische Acrylsäureester mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil lassen sich einsetzen: n-Butyl-acrylat, Isobutylacrylat, n-Hexylacrylat, Isohexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, n-Decylacrylat, Isodecylacrylat, n-Dodecylacrylat, Isododecylacrylat.

10

Das Einbringen der schlagzäh machenden Komponente in das Polyvinylchlorid kann durch alle bekannten Verfahren des Modifizierens durchgeführt werden, nämlich durch Propropolymerisation von Vinylchlorid auf die schlagzäh machende Komponente oder durch beliebige 15 Arten des Mischens von Polyvinylchlorid mit der schlagzäh machenden Komponente, z. B. durch Mischen im festen Zustand auf einem Walzenmischer, einem Banbury-Mischer, einem Plastographen, einem Compoundier-Extruder oder dergleichen. Gegebenenfalls können die Komponenten auch mittels eines Rippenmischers oder eines 20 Henschel-Mischers vorgemischt werden. Das Polyvinylchlorid und die schlagzäh machende Komponente können auch miteinander in Latexform gemischt werden. Man kann den Latex dann auf übliche Weise trocknen, z. B. durch Verdüsen.

25 Die schlagzäh machende Komponente mit dem mittleren Molgewicht von 10 000 bis  $5 \cdot 10^8$ , vorzugsweise von 20 000 bis 500 000, kann als solche in das Polyvinylchlorid eingebracht werden; es ist aber auch möglich, sie in Gegenwart vernetzend wirkender Verbindungen zu polymerisieren oder vorher mit vernetzend wirkenden Verbindungen umzusetzen. Als vernetzend wirkende Verbindungen kommen 30 infrage: Divinylbenzol, Divinylester von zwei- und dreibasischen Säuren, wie Divinyladipat, Diallylester von mehrfunktionellen Säuren

(Diallylphthalate), Divinylether von mehrwertigen Alkoholen (Divinylether von Ethylenglykol), di- und tri-Methacrylate und -acrylate mehrwertiger Alkohole. Besonders geeignet sind die handelsüblichen Vertreter der letztgenannten Gruppe, da sie sich mit Acrylsäureestern gut mischpolymerisieren lassen und dem fertigen Gemisch eine bessere thermische Stabilität verleihen. Beispielsweise seien erwähnt: Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie die entsprechenden Diacrylate. Die Vernetzungsreaktion der Polymeren kann in üblicher Weise bei Temperaturen von 70 bis 180 °C, vorzugsweise von 40 bis 90 °C, mit 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent an Vernetzer, bezogen auf Polymeres, durchgeführt werden.

Dem mit der schlagzäh machenden Komponente vermischten Polyvinylchlorid können übliche Zusätze, wie Stabilisatoren, Weichmacher, Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe und dergleichen zugegeben werden. Diese Zusätze kann man zweckmäßigerweise auch gleich beim Vermischen des Polyvinylchlorids mit der schlagfest machenden Komponente mit einmischen.

Wie die nachfolgenden Beispiele ausweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen eine besonders hohe Schlagzähigkeit bei hoher Transparenz.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

A) Herstellung des phenylsubstituierten Acrylsäureesters

30 Beispiel 1

In einem 4 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserauskreiser, Tropftrichter und Heizeinrichtung werden vorgelegt:

- 43 Teile (2 150 g) 3-Phenylpropanol-1  
10 Teile (500 g) Toluol  
0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure  
0,02 Teile (1 g) Hydrochinon  
5 Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Aus dem Tropftrichter werden unter Rührung 0,5 Teile (25 g) Acrylsäure in das vorgelegte Reaktionsgemisch gegeben und der Kolbeninhalt auf 150 bis 170 °C aufgeheizt. Wenn sich am Wasserabscheider das erste Wasser absetzt, wird die restliche Acrylsäure innerhalb von ca. 3 Stunden zugetropft und portionsweise das jeweils ausgeschiedene Wasser abgezogen, bis mindestens 95 % der theoretisch zu erwartenden Wassermenge erreicht sind.

- 15 Zur Aufarbeitung wird das erkaltete Produkt mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, die wäßrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt und die organische Phase destilliert. Nach Abdestillation von Toluol bei ca. 100 mbar werden Acrylsäureester und Alkohol über eine Kolonne getrennt.

20 Siedepunkt des 3-Phenylpropanol-1: 109 °C/6 mbar  
Siedepunkt des 3-Phenylpropanol-1-Acrylsäureesters: 120 °C/6 mbar

### Beispiel 2

- 25 In der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise werden vorgelegt:

- 47 Teile (2 350 g) 4-Phenylbutanol-1  
10 Teile (500 g) Toluol  
30 0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure  
0,02 Teile (1 g) Hydrochinon  
Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Reaktionsführung und Aufarbeitung geschehen in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Siedepunkt des 4-Phenylbutanol-1: 116 °C/6 mbar

5 Siedepunkt des 4-Phenylbutanol-1-Acrysäureesters: 126 °C/6 mbar

Beispiel 3

In der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise werden vorgelegt:

10

47 Teile (2 350 g) 3-Phenyl-3-methyl-propanol-1

10 Teile (500 g) Toluol

0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure

0,02 Teile (1 g) Hydrochinon

15

Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Reaktionsführung und Aufarbeitung geschehen in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise.

20

Siedepunkt des 3-Phenyl-3-methyl-propanol-1: 114 °C/6 mbar

Siedepunkt des 3-Phenyl-3-methyl-propanol-1-Acrysäureesters:

123 °C/6 mbar

Beispiel 4

25

In der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise werden vorgelegt:

47 Teile (2 350 g) 3-Phenyl-2-methyl-propanol-1

10 Teile (500 g) Toluol

30

0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure

0,02 Teile (1 g) Hydrochinon

Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Reaktionsführung und Aufarbeitung geschehen in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise.

- Siedepunkt des 3-Phenyl-2-methyl-propanols: 114 °C/6 mbar
- 5 Siedepunkt des 3-Phenyl-2-methyl-propanol-acrylsäureesters: 123 °C/6 mbar

Beispiel 5

- 10 In der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise werden vorgelegt:

- 47 Teile (2 350 g) 3-Phenyl-1-methyl-propanol-1  
10 Teile (500 g) Toluol  
0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure  
15 0,02 Teile (1 g) Hydrochinon  
Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Reaktionsführung und Aufarbeitung geschehen in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise

- 20 Siedepunkt des 3-Phenyl-1-methyl-propanol-1: 114 °C/6 mbar  
Siedepunkt des 3-Phenyl-1-methyl-propanol-1-acrylsäureesters: 123 °C/6 mbar

Beispiel 6

- In der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise werden vorgelegt:

- 50 Teile (2 500 g) Ethylenglykolmonophenylether  
30 10 Teile (500 g) Toluol  
0,4 Teile (20 g) Toluolsulfonsäure  
0,02 Teile (1 g) Hydrochinon  
Im Tropftrichter befinden sich 17,3 Teile (865 g) Acrylsäure.

Reaktionsführung und Aufarbeitung geschehen in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Siedepunkt des Ethylenglykolmonophenethylethers: 122 °C/6 mbar

5 Siedepunkt des Ethylenglykolmonophenethylether-acrylsäureesters:  
132 °C/6 mbar

B) Herstellung des Poly-Acrylsäureesters

10 Beispiel 7

In einem 2 l-Stahlautoklaven mit Rührer, Temperierung sowie üblichen Einrichtungen zum Evakuieren, Begasen mit N<sub>2</sub>, Einfüllen und Zudosieren von Reaktanten (Hersteller z. B. Fa. SFS/Buechi, Uster, Schweiz) werden vorgelegt:

20 Teile (250 g) 3-Phenylpropanol-1-acrylsäureester

76 Teile (950 g) VE-Wasser

0,24 Teile (3 g) Na-Laurat

20

In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat

4 Teile (50 g) VE-Wasser

25

Nach Entgasen und Spülen mit N<sub>2</sub> wird der Reaktorinhalt unter 2 bar N<sub>2</sub>-Überdruck auf 80 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens werden 5 ml der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung zugegeben, der Rest wird gleichmäßig im Verlauf von 120 Minuten zudosiert und die Reaktions-temperatur auf 80 °C gehalten. Nach weiteren 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt abkühlen und erhält einen weißen stabilen Polyacrylat-Latex.

Diese Polyacrylate haben eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung. Zur eingehenden Charakterisierung dieser Verteilung wird die Gelpermeationschromatographie (GPC) herangezogen, wozu jeweils eine Lösung des Polymeren in Tetrahydrofuran diente. Auf diese Weise können die Molekulargewichtsverteilung und die in der Polymercharakterisierung üblichen Molekulargewichtsmittelwerte - das Zahlenmittel  $M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$  und das Gewichtsmittel  $M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$  - angegeben werden:

10  $M_n = 8,1 \cdot 10^3$   $M_w = 13,4 \cdot 10^7$

Die Molekulargewichtsverteilungskurve ist in Figur 1 wiedergegeben.

Beispiel 7 a

15 In der in Beispiel 7 verwendeten Apparatur wird in der dort beschriebenen Weise auch in Gegenwart von vernetzend wirkenden Substanzen polymerisiert. Hierzu werden vorgelegt:

20 20 Teile (250 g) 3-Phenylpropanol-1-acrylsäureester  
76 Teile (950 g) VE-Wasser  
0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat  
0,24 Teile (3,0 g) Na-Laurat

25 In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat  
4 Teile (50 g) VE-Wasser

30 Man erhält einen weißen stabilen Polyacrylat-Latex. Die Molekulargewichtscharakterisierung durch GPC (vgl. Anmerkung bei Beispiel 7) ergibt

$$M_n = 2,4 \cdot 10^4 \quad M_w = 21 \cdot 10^7$$

Die Molekulargewichtsverteilung ist in Figur 2 wiedergegeben.

5 Beispiele 8 bis 12

In der in Beispiel 7 verwendeten Apparatur werden in der dort beschriebenen Weise die nach den Beispielen 2 bis 6 hergestellten Acrylsäureester polymerisiert. Hierzu verwendet man jeweils:

10.

- 20 Teile (250 g) phenylsubstituierte Acrylsäureester
- 76 Teile (950 g) VE-Wasser
- 0,24 Teile (3 g) Na-Laurat

15

In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

- 0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat
- 4 Teile (50 g) VE-Wasser

20

Man erhält jeweils einen weißen, stabilen Polyacrylat-Latex.

Die Molekulargewichtscharakterisierung durch GPC (vgl. Anmerkung bei Beispiel 7) ergibt

25

bei Beispiel 8  $M_n = 9,3 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 14,4 \cdot 10^7$   
Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 3;

bei Beispiel 9  $M_n = 8,5 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 13,5 \cdot 10^7$   
Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 4;

30

bei Beispiel 10  $M_n = 8,4 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 12,3 \cdot 10^7$   
Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 5;

bei Beispiel 11  $M_n = 8,2 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 11,5 \cdot 10^7$   
Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 6;

bei Beispiel 12  $M_n = 7,6 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 12,1 \cdot 10^7$   
5 Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 7.

Beispiele 8 a bis 12 a

Die in den Beispielen 8 bis 12 beschriebenen Polymerisationen der  
10 nach Beispiel 2 bis 6 hergestellten Acrylsäureester werden auch in  
Gegenwart von vernetzend wirkenden Substanzen durchgeführt. Hier-  
zu verwendet man jeweils:

20 Teile (250 g) phenylsubstituierte Acrylsäureester  
15 76 Teile (950 g) VE-Wasser  
0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat  
0,24 Teile (3,0 g) Na-Laurat

In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

20 0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat  
4 Teile (50 g) VE-Wasser

Man erhält jeweils einen weißen, stabilen Polyacrylat-Latex.

25 Die Molekulargewichtscharakterisierung durch GPC (vgl. Anmerkung  
bei Beispiel 7) ergibt

bei Beispiel 8 a  $M_n = 3,14 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 33,8 \cdot 10^7$   
30 Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 8;

bei Beispiel 9 a  $M_n = 2,45 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 21,1 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 9;

bei Beispiel 10 a  $M_n = 3,05 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 33,2 \cdot 10^7$

5 Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 10;

bei Beispiel 11 a  $M_n = 2,8 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 26,3 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 11;

10 bei Beispiel 12 a  $M_n = 2,3 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 20,3 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 12.

### Beispiele 13 bis 18

15. Mittels der in Beispiel 7 beschriebenen Apparatur können auch Copolymeren der phenylsubstituierten Acrylsäureester mit Alkylacrylaten hergestellt werden. Hierzu werden z. B. eingesetzt:

18 Teile (225 g) phenylsubstituierte Acrylsäureester, hergestellt

20 nach den Beispielen 1 bis 6

2 Teile (50 g) Butylacrylat

76 Teile (950 g) VE-Wasser

0,24 Teile (3 g) Na-Laurat

25 In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat

4 Teile (50 g) VE-Wasser

30 Man erhält jeweils einen weißen, stabilen Polyacrylat-Latex.

Die Molekulargewichtscharakterisierung durch GPC (vgl. Anmerkung bei Beispiel 7) ergibt

bei Beispiel 13  $M_n = 9,6 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 14,8 \cdot 10^7$

5 Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 13;

bei Beispiel 14  $M_n = 8,2 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 13,3 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 14;

10 bei Beispiel 15  $M_n = 7,9 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 12,6 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 15;

bei Beispiel 16  $M_n = 7,4 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 11,3 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 16;

15 bei Beispiel 17  $M_n = 8,9 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 15,1 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 17;

bei Beispiel 18  $M_n = 8,0 \cdot 10^3$ ,  $M_w = 13,6 \cdot 10^7$

20 Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 18.

#### Beispiele 13 a bis 18 a

Die in den Beispielen 13 bis 18 beschriebenen Polymerisationen werden auch in Gegenwart von vernetzend wirkenden Substanzen durchgeführt. Hierzu werden z. B. eingesetzt:

18 Teile (225 g) phenylsubstituierte Acrylsäureester, hergestellt nach den Beispielen 1 bis 6

30 2 Teile (50 g) Butylacrylat

76 Teile (950 g) VE-Wasser

0,2 Teile (2,5 g) Diallylphthalat

0,24 Teile (3,0 g) Na-Laurat

In die Vorlage der Dosiereinrichtung werden gegeben:

0,012 Teile (0,15 g) Ammoniumperoxodisulfat

4 Teile (50 g) VE-Wasser

5

Man erhält jeweils einen weißen, stabilen Polyacrylat-Latex.

Die Molekulargewichtscharakterisierung durch GPC (vgl. Anmerkung bei Beispiel 7) ergibt

10

bei Beispiel 13 a  $M_n = 3,1 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 29,7 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 19;

15

bei Beispiel 14 a  $M_n = 2,6 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 25,6 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 20;

20

bei Beispiel 15 a  $M_n = 2,96 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 24,9 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 21;

25

bei Beispiel 17 a  $M_n = 2,1 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 29,4 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 23;

30

bei Beispiel 18 a  $M_n = 2,8 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 30,1 \cdot 10^7$

Molekulargewichtsverteilungskurve siehe Figur 24.

C) Herstellung der Mischung aus Polyvinylchlorid und Polyacrylsäureester

a) Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid mit Polyacrylsäureester

Beispiele 19 bis 32

In einem 2 l-Stahlautoklaven der unter B) beschriebenen Bauart werden vorgelegt:

5

50 Teile (200 g) Polyacrylat-Latex, hergestellt nach den Beispielen 7, 7a, 8, 8a, 12, 12a, 13, 13a, 14, 14a, 15, 15a, 18, 18a (dies entspricht jeweils 40 g festem Polymeren und 160 g Wasser)

10 160 Teile (640 g) VE-Wasser

0,03 Teile (0,12 g) Sorbitmonolaurat

0,08 Teile (0,32 g) Lauroylperoxid

0,06 Teile (0,24 g) Dicetylperoxydicarbonat

15 Nachdem das vorgelegte Gemisch entgast und mit Stickstoff gespült ist, werden unter Rühren bei 200 bis 300 U/m

90 Teile (360 g) Vinylchlorid

20 in den Autoklaven eingedrückt und anschließend die Rührdrehzahl auf 350 U/m erhöht. Dann werden

0,4 Teile (1,6 g) Hydroxyethylcellulose gelöst in

50 Teile (200 g) VE-Wasser

25

zugegeben und 2 bar N<sub>2</sub>-Druck aufgegeben.

Der Reaktorinhalt wird auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur bis zum Druckabfall um 3 bar innerhalb von ca. 6 Stunden auspolymerisiert.

Nach Erkalten, Rest-VC-Entgasung, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erhält man ein rieselfähiges Pulver, dessen mittlerer Korndurchmesser bei 100 bis 150  $\mu\text{m}$  liegt.

- 5 Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 33

- 10 In einem 2 l-Stahlautoklaven der unter B) beschriebenen Bauart werden vorgelegt:

50	Teile (200	g) Poly-5-phenylpentylacrylat-Latex, hergestellt aus 5-Phenylpentylacrylat, mit 20 % Polymeranteil (entsprechend 40 g festem Polymeren und 160 g Wasser)
15	160 Teile (640	g) VE-Wasser
	0,03 Teile (0,12 g)	Sorbitmonolaurat
	0,08 Teile (0,32 g)	Lauroylperoxid
20	0,06 Teile (0,24 g)	Dicetylperoxydicarbonat

Nachdem das vorgelegte Gemisch entgast und mit Stickstoff gespült ist, werden unter Rühren bei 200 bis 300 U/m

- 25 90 Teile (360 g) Vinylchlorid

in den Autoklaven eingedrückt und anschließend die Rührdrehzahl auf 350 U/m erhöht. Dann werden

- 30 0,4 Teile (1,6 g) Hydroxyethylcellulose gelöst in  
50 Teile (200 g) VE-Wasser

zugegeben und 2 bar  $\text{N}_2$ -Druck aufgegeben.

Der Reaktorinhalt wird auf 60 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur bis zum Druckabfall um 3 bar innerhalb von ca. 6 Stunden auspolymersiert.

- 5 Nach Erkalten, Rest-VC-Entgasung, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erhält man ein rieselfähiges Pulver, dessen mittlerer Korndurchmesser bei 100 bis 150 µm liegt.

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

b) Mischen von Polyacrylsäureester (PA) und Masse-Polyvinylchlorid (M-PVC)

15 Beispiele 34 bis 48

- 100 Teile M-PVC (hergestellt z. B. nach DE-OS 15 20 595) werden im Labormischer mit  
55 Teile Polyacrylat-Latex mit 20 Gewichtsprozent Polymeranteil  
20 (hergestellt nach den Beispielen 7, 7 a, 8, 8 a, 12, 12 a, 13,  
13 a, 14, 14 a, 15, 15 a, 18, 18 a sowie dem in Beispiel 33  
verwendeten Latex)  
vermischt und bei 50 °C 12 Stunden im Vakuum getrocknet.  
Man erhält ein nicht mehr rieselfähiges, z. B. auf der Walze verarbeitbares Pulver.

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

- 30 c) Mischen von Polyacrylsäureester (PA) und Suspensions-Polyvinylchlorid (S-PVC)

Beispiele 49 bis 63

100 Teile S-PVC (hergestellt z. B. nach DE-OS 15 95 431) werden im Labormischer mit

- 5 55 Teile PA-Latex (hergestellt nach den Beispielen 7, 7a, 8, 8a, 12, 12a, 13, 13a, 14, 14a, 15, 15a, 18, 18a sowie dem in Beispiel 33 verwendeten Latex)

vermischt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

- 10 Man erhält ein nicht mehr rieselfähiges, z. B. auf der Walze verarbeitbares Pulver.

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

- 15 d) Mischen von PA und Emulsions-Polyvinylchlorid (E-PVC)

Beispiele 64 bis 68

- 20 100 Teile (5 000 g) E-PVC-Latex mit 45 % PVC (Herstellung z. B. nach DE-OS 25 31 780) und

22,5 Teile (1 125 g) PA-Latex (mit 20 Gewichtsprozent Polymeranteil, Herstellung nach den Beispielen 7a, 8a, 12a, 13a, 14a)

- 25 werden zusammen in einer Nubilosa-Laborsprühgetrocknungsanlage sprühgetrocknet. Man erhält ein begrenzt rieselfähiges Pulver.

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

- 30 e) Heißmischen von Polymerisaten der erfindungsgemäßen phenylsubstituierten Acrylsäureester mit PVC

Beispiele 69 bis 73

Zunächst werden die Polyacrylat-Latices, hergestellt nach den Beispielen 7 a, 8 a, 12 a, 13 a, 14 a, so aufgearbeitet, daß das reine Polymerisat vorliegt. Hierzu werden jeweils von o. a. Polyacrylat-Latex 5 250 g unter Rühren mit 100 g Methanol und 100 g 5 %iger wäßriger Na-Formiat-Lösung versetzt. Das so ausgefällte Polyacrylat wird auf einer Fritte abfiltriert, mit Methanol und VE-Wasser gewaschen und bei 40 °C 24 Stunden im Vakuum getrocknet. 10 Teile (40 g) von derart erhaltenem Polymerisat werden jeweils mit 90 Teilen (360 g) 10 M-PVC (hergestellt z. B. nach DE-OS 15 95 431) unter Verwendung 15 der für alle Verarbeitungen, später beschriebenen Verarbeitungs- und Stabilisierungshilfsmittel auf der Walze bei 185 °C 5 bis 15 Minuten vermischt. Man erhält ein Walzfell, das in üblicher Weise weiter zu Preßplatten verarbeitet wird.

Ermittelte Werte für Schlagzähigkeit und Transparenz sind Tabelle 1 zu entnehmen.

20 Tabelle 1

(X)	(Y)	(Z)
Modifiziertes Polyvinylchlorid	Transmission, Schichtdicke 2 mm, Wellenlänge 600 nm	Kerbschlagzähigkeit in kJ/m <sup>2</sup> , 4 mm-Preßplatten nach DIN 53 453
Masse-Polyvinylchlorid nach DE-OS 15 20 595 (Standardprobe)	81	2
DE-AS 20 13 020	57	22
Erfindungsgemäß Beispiel 19	87	38

0093854  
O.Z. 3808

- 27 -

Tabelle 1 - Fortsetzung

	(X)	(Y)	(Z)
	Beispiel 20	88	43
5	Beispiel 21	84	39
	Beispiel 22	86	45
	Beispiel 23	80	39
	Beispiel 24	80	40
	Beispiel 25	85	41
10	Beispiel 26	85	46
	Beispiel 27	84	39
	Beispiel 28	84	43
	Beispiel 29	82	22
	Beispiel 30	82	23
15	Beispiel 31	81	44
	Beispiel 32	82	44
	Beispiel 33	81	48
	Beispiel 34	85	33
	Beispiel 35	85	40
20	Beispiel 36	82	34
	Beispiel 37	84	42
	Beispiel 38	79	36
	Beispiel 39	78	40
	Beispiel 40	82	40
25	Beispiel 41	82	40
	Beispiel 42	82	37
	Beispiel 43	81	41
	Beispiel 44	78	21
	Beispiel 45	79	20
30	Beispiel 46	81	41
	Beispiel 47	79	43
	Beispiel 48	78	45

Tabelle 1 - Fortsetzung

	(X)	(Y)	(Z)
	Beispiel 49	84	36
5	Beispiel 50	84	36
	Beispiel 51	81	40
	Beispiel 52	80	41
	Beispiel 53	77	36
	Beispiel 54	78	37
10	Beispiel 55	81	42
	Beispiel 56	80	44
	Beispiel 57	79	40
	Beispiel 58	80	41
	Beispiel 59	76	22
15	Beispiel 60	78	21
	Beispiel 61	77	42
	Beispiel 62	78	42
	Beispiel 63	78	44
	Beispiel 64	80	38
20	Beispiel 65	80	35
	Beispiel 66	79	36
	Beispiel 67	78	33
	Beispiel 68	77	40
	Beispiel 69	80	35
25	Beispiel 70	81	34
	Beispiel 71	78	37
	Beispiel 72	79	40
	Beispiel 73	78	39

30 Für die Ausprüfungen wurde folgende Konfektionierungs-Rezeptur angewendet:

	Polyvinylchlorid (bzw. modifiziertes Polyvinylchlorid)	100	Gewichtsteile
	Ba-Cd-Stabilisator	2, 5	Gewichtsteile
5	Polyethylen-Gleitmittel	0, 15	Gewichtsteile
	Polymethylmethacrylat- Verarbeitungshilfsmittel	1, 2	Gewichtsteile
	Flüssiger partieller Fett- säureester des Glycerins	0, 4	Gewichtsteile
10	Festes neutrales Glycerin- Esterwachs	0, 4	Gewichtsteile

Zur Herstellung der Prüfkörper wurden zunächst Walzfelle bei 185 °C Walzentemperatur und 5 Minuten Walzdauer hergestellt. Nach 15 Verpressen zu 2 bzw. 4 mm dicken Platten wurden die in Tabelle 1 angegebenen Transmissions- bzw. Kerbschlagzähigkeitsmessungen vorgenommen.

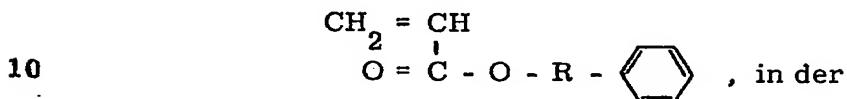
Bei der Wertung der Transparenz ist zu bedenken, daß Polyvinylchlorid aufgrund seiner Neigung zur Zersetzung beim Verarbeitungsprozeß, verglichen mit anderen Thermoplasten, in besonderer Weise stabilisiert werden muß. Hierdurch wird die Transparenz, verglichen mit anderen Thermoplasten, verschlechtert. Masse-Polyvinylchlorid als reinstes Polyvinylchlorid sollte die bei diesem Thermoplasten größtmögliche Transparenz zeigen. Wenn daher ein schlagfestes, d. h. modifiziertes Polyvinylchlorid Transparenzen aufweist, die nahe an die Transparenz des reinen Masse-Polyvinylchlorids heranreichen, so müßten diese Transparenzen annähernd das auf diesem Gebiete höchstmögliche darstellen. Zeigt sich aber, wie durch einige unserer Beispiele belegt wurde, daß das modifizierte Polyvinylchlorid noch deutlich bessere Transparenzen aufweist als Masse-Polyvinylchlorid, so handelt es sich um einen echten überraschenden Effekt.

Dabei muß weiterhin in Betracht gezogen werden, daß die Transparenz, auch bei Masse-Polyvinylchlorid, von der jeweiligen Rezeptur, d. h. den (für die Verarbeitung unerlässlichen) Zusätzen an Gleitmittel, Stabilisatoren und dergleichen abhängig ist und nur für absolut gleiche Rezepturen und natürlich gleiche Schichtdicke Vergleiche gezogen werden dürfen.

Des weiteren ist noch auf die besonders hohe Schlagzähigkeit des erfindungsgemäß modifizierten Polyvinylchlorids hinzuweisen.

Patentansprüche:

1. Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid oder zumindest 70 Gewichtsprozent aus Vinylchlorid-  
5. Einheiten bestehenden Mischpolymeren, enthaltend als schlagzäh machende Komponente Polymerisate von Monomeren der folgenden Formel



R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher gegebenenfalls durch 1 bis 2 Ethersauerstoffatome unterbrochen ist, wobei der geradkettige  
15 Anteil wenigstens 3 Kohlenstoffatome enthält.

2. Hochtransparente schlagzähe Formmassen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die schlagzäh machende Komponente ein mittleres Molgewicht  
20  $M_w = 10^4$  bis  $5 \cdot 10^8$  besitzt.
3. Hochtransparente schlagzähe Formmassen nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie die schlagzäh machende Komponente in Mengen von 1 bis  
25 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung aus Polyvinylchlorid (bzw. Vinylchloridmischpolymerisat) und schlagzäh machende Komponente, enthalten.

4. Hochtransparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen  
1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die schlagzäh machende Komponente 0 bis 30 Gewichtsprozent  
5 aliphatische Acrylsäureester mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im  
Alkoholrest enthält.
5. Hochtransparente schlagzähe Formmassen nach den Ansprüchen  
1 bis 4,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß die schlagzäh machende Komponente in Gegenwart von ver-  
netzend wirkenden Verbindungen hergestellt wurde oder vor de-  
ren Einarbeitung mit vernetzend wirkenden Verbindungen umge-  
setzt wurde.

- 1/-  
1/2

0093854

FIG. 1

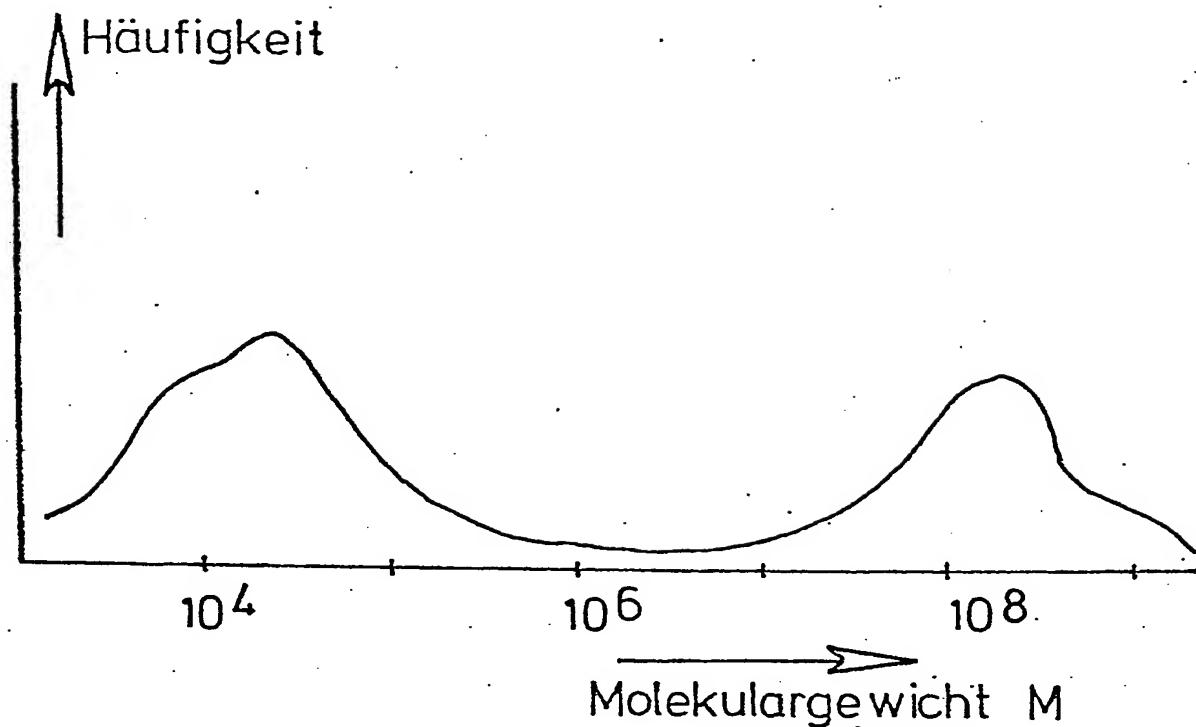
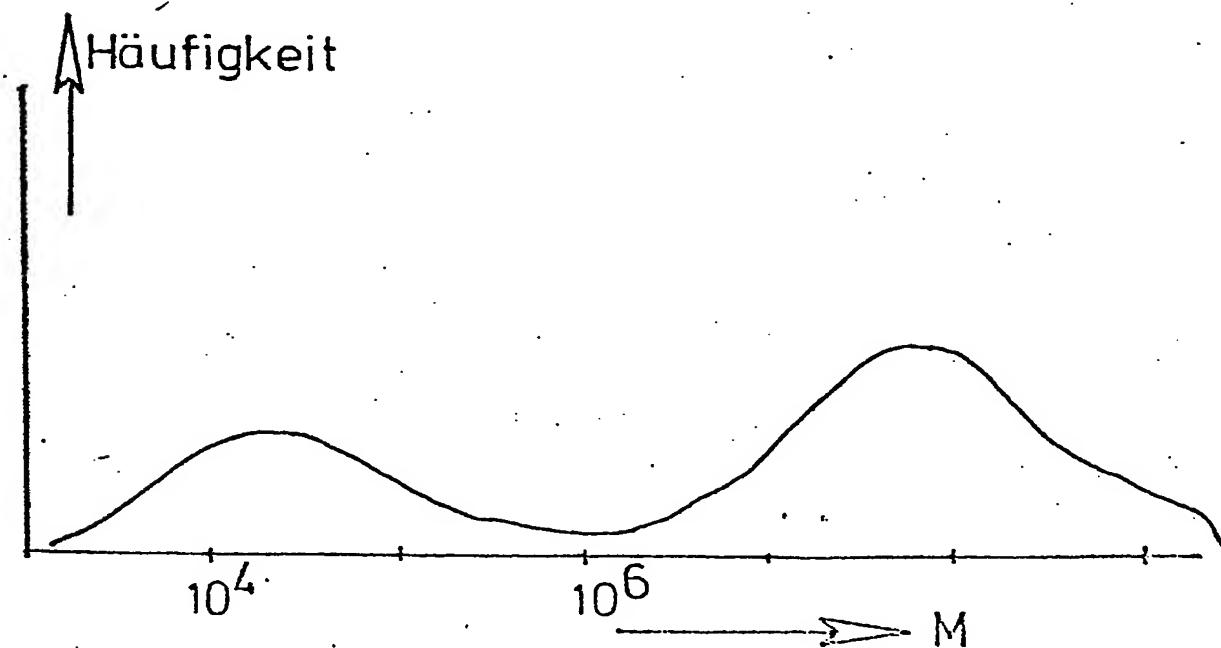


FIG. 2



- 2/-  
42

0093854

FIG. 3

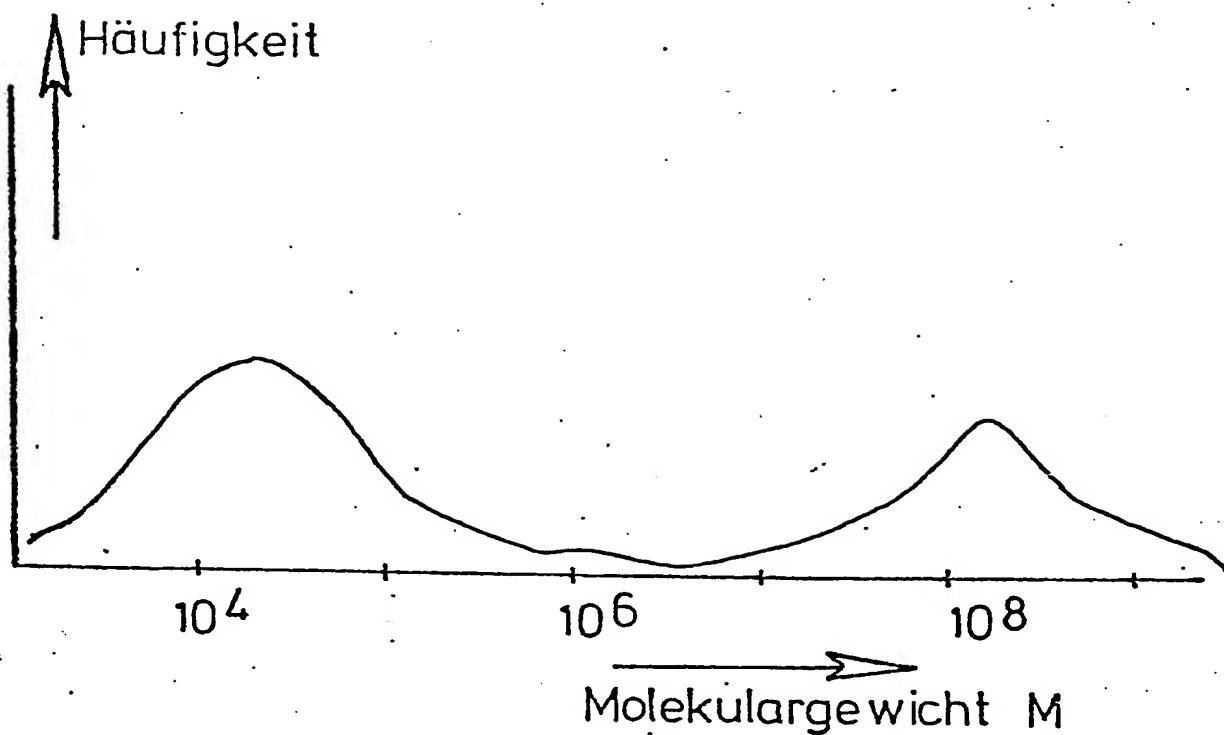
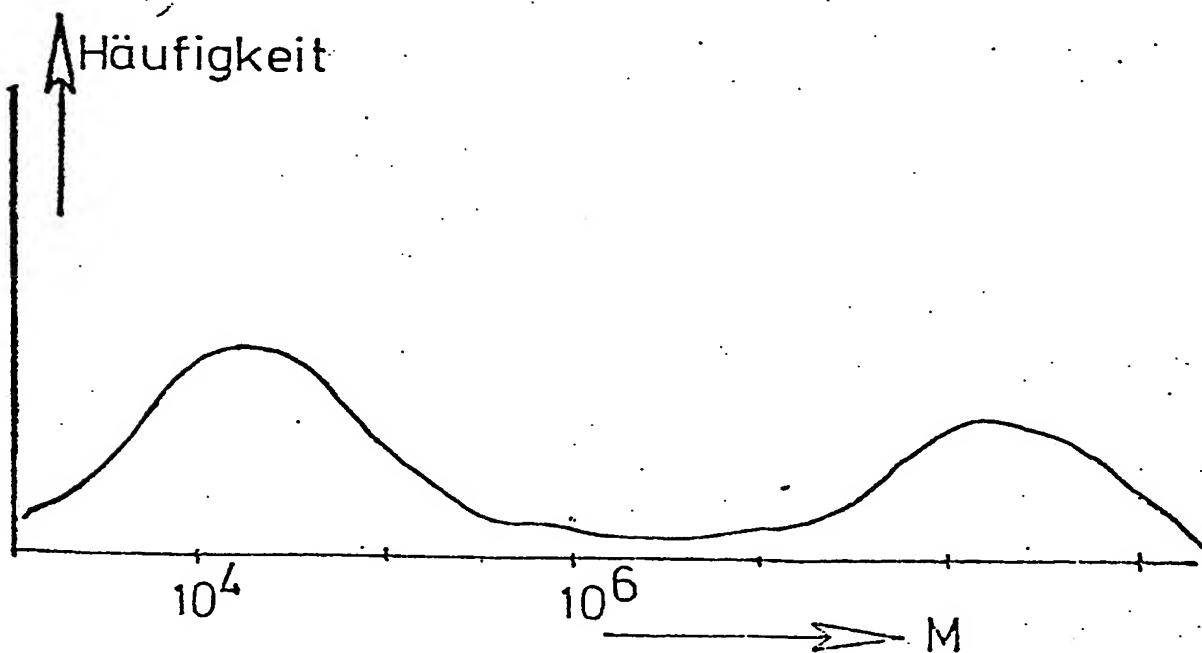


FIG. 4



- 3/  
12

0093854

FIG. 5

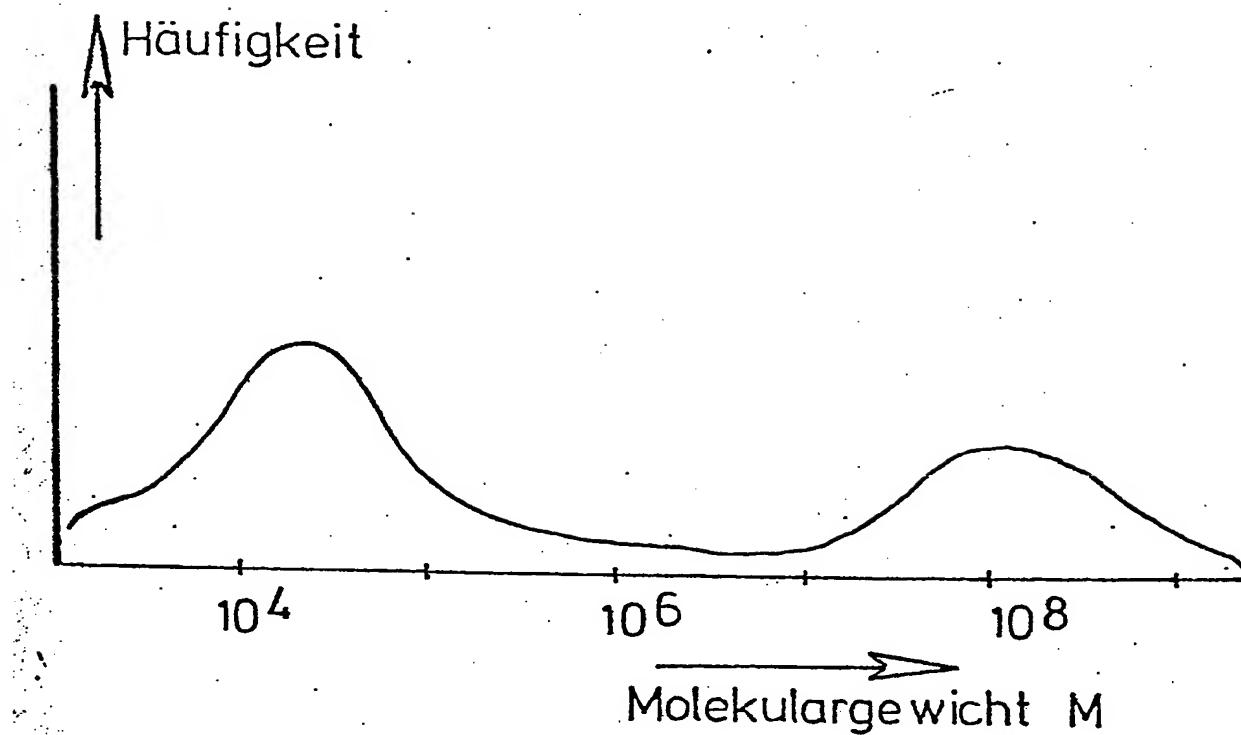
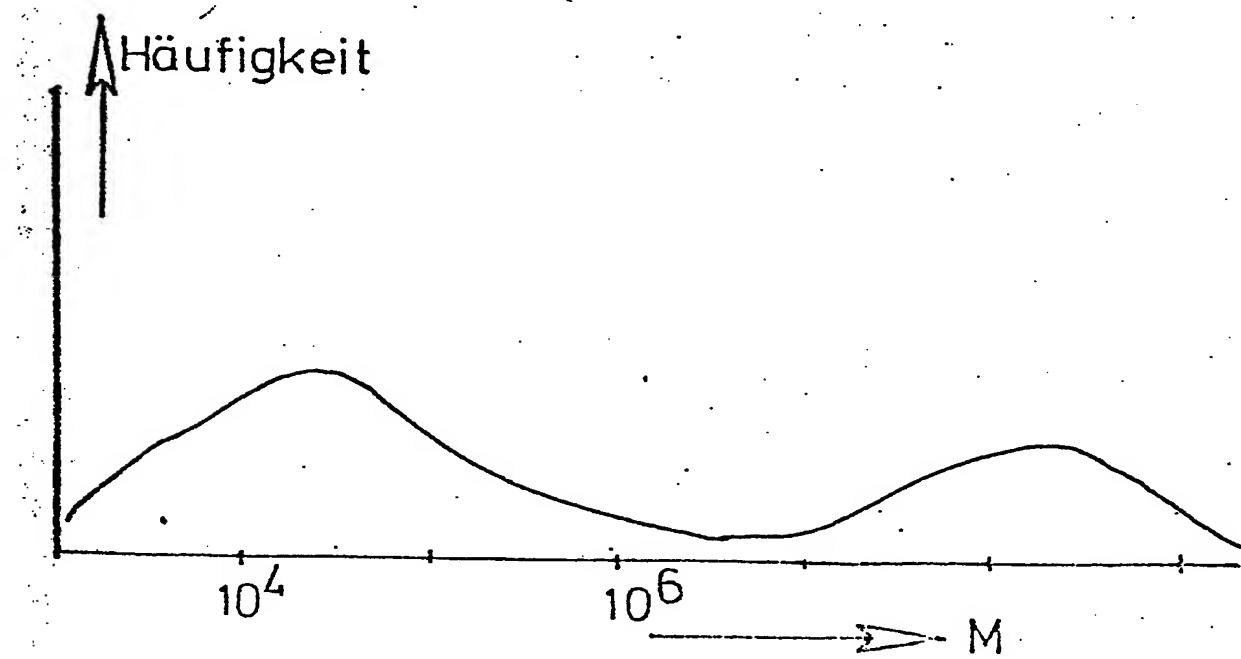


FIG. 6



- 4/-  
H2

0093854

FIG. 7

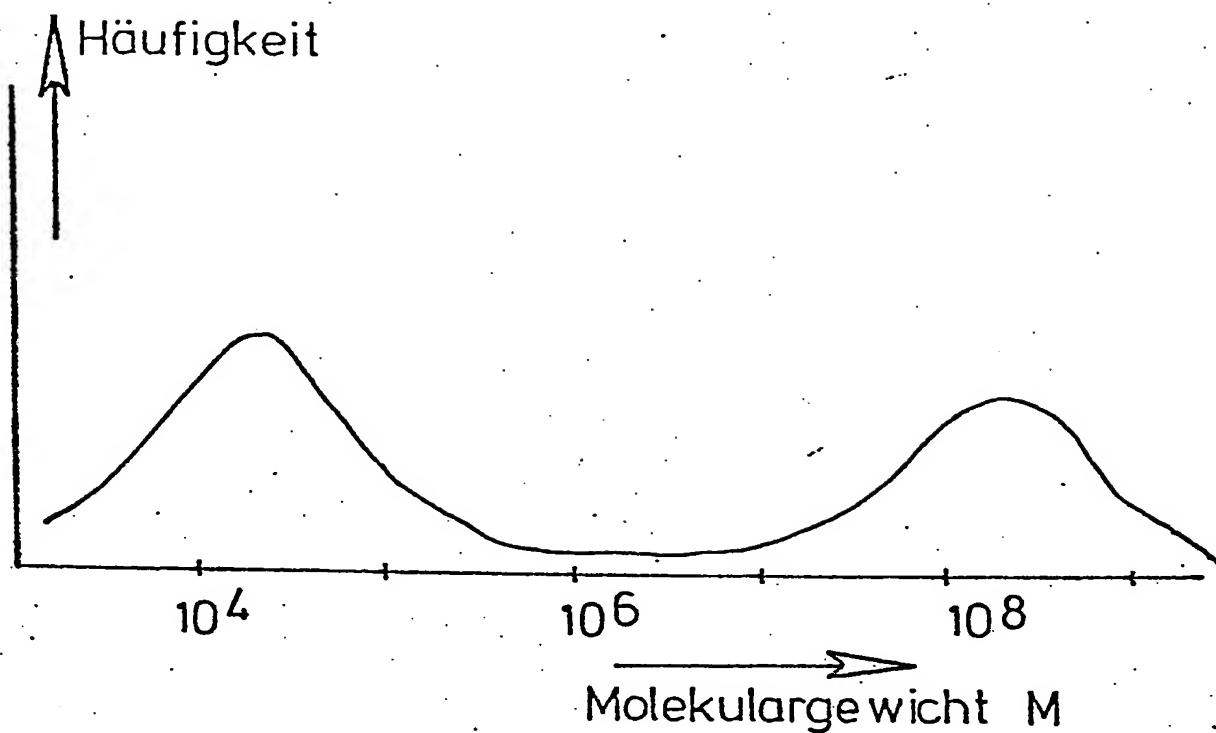
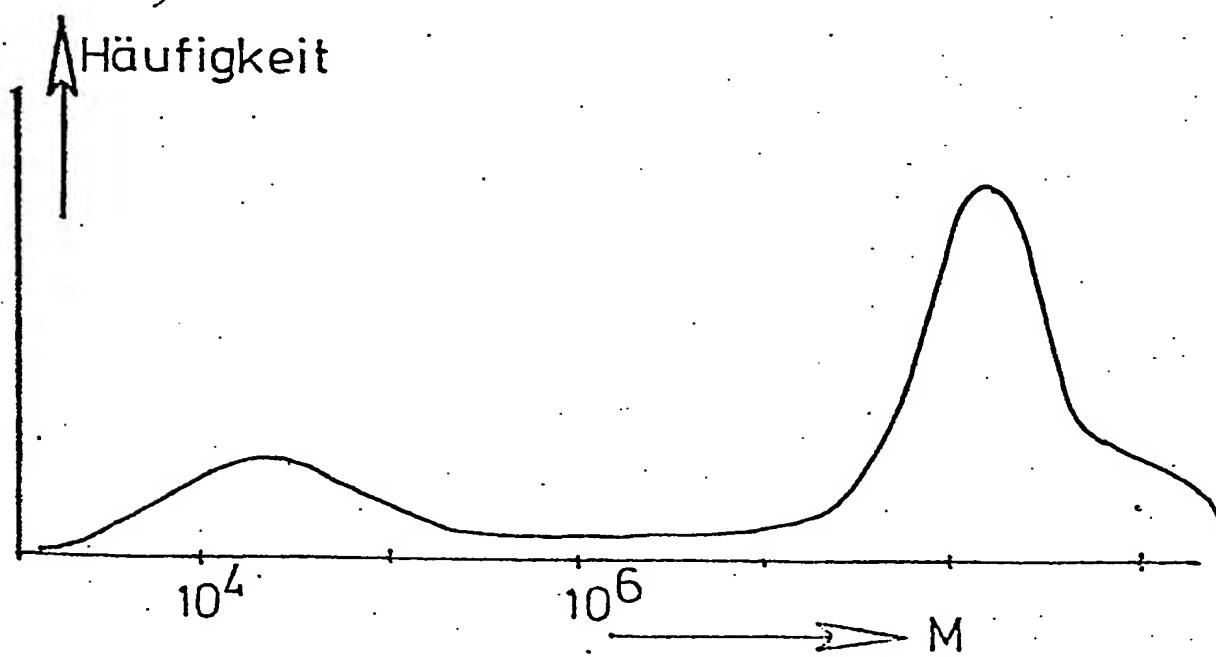


FIG. 8



- 5  
12

0093854

FIG. 9

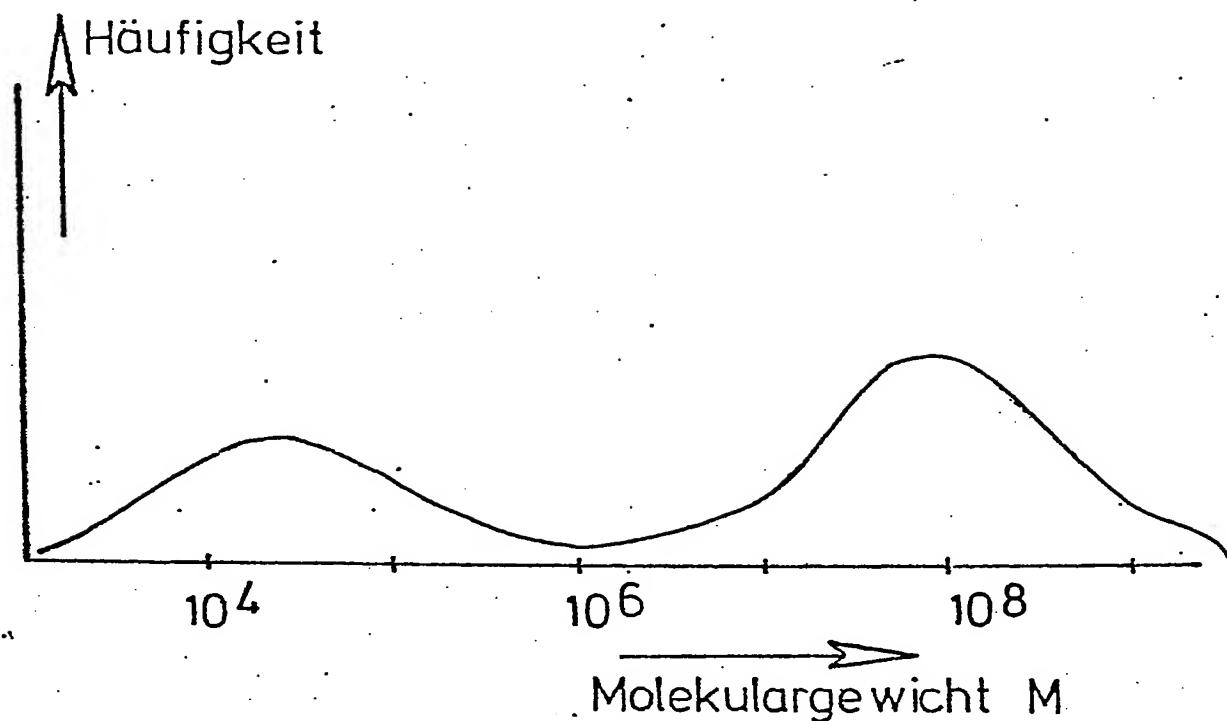
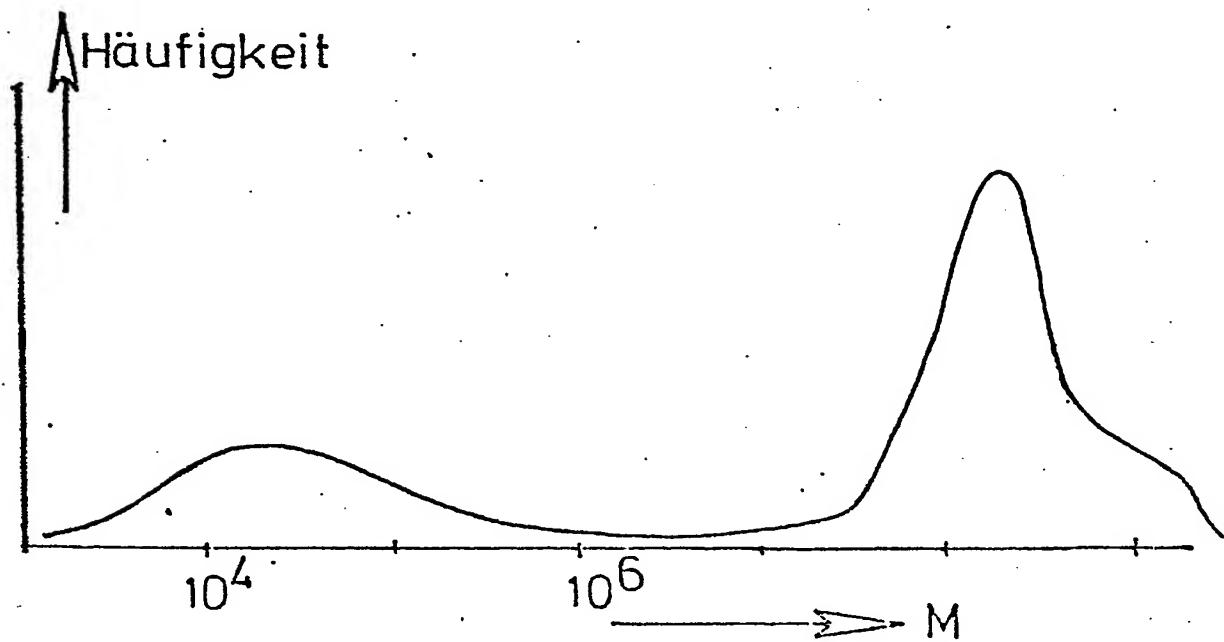


FIG. 10



- 6  
12

0093854

FIG.11

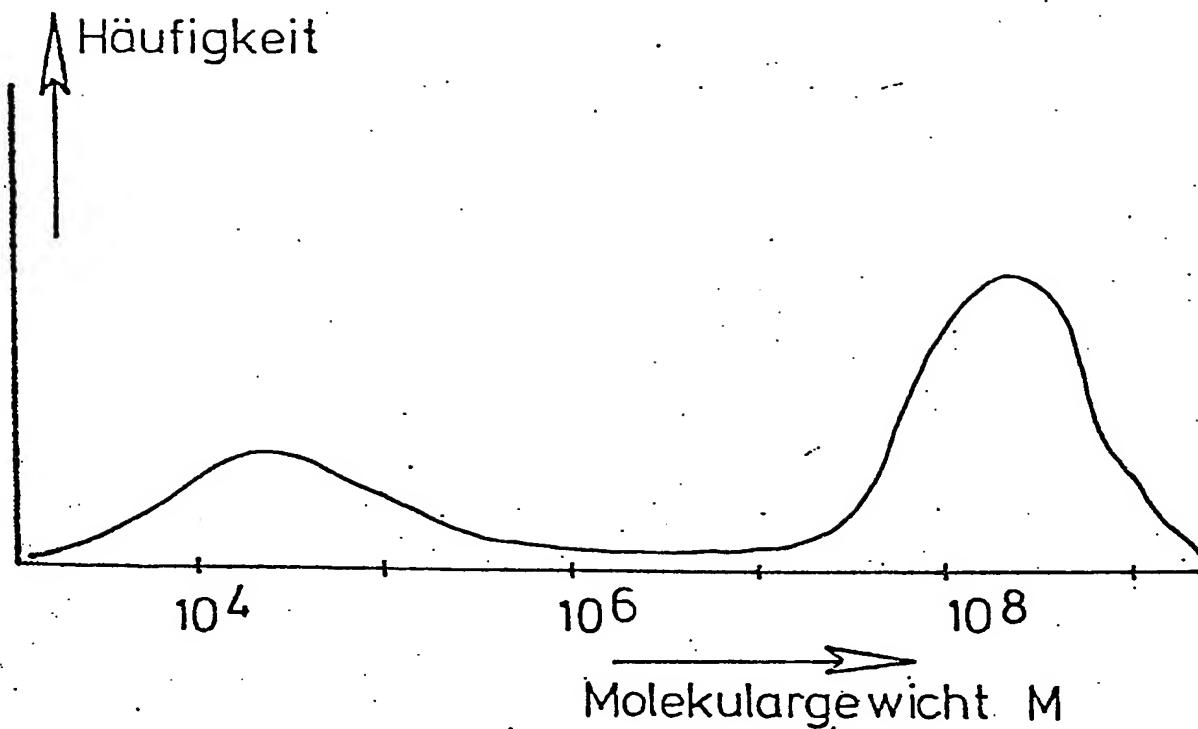
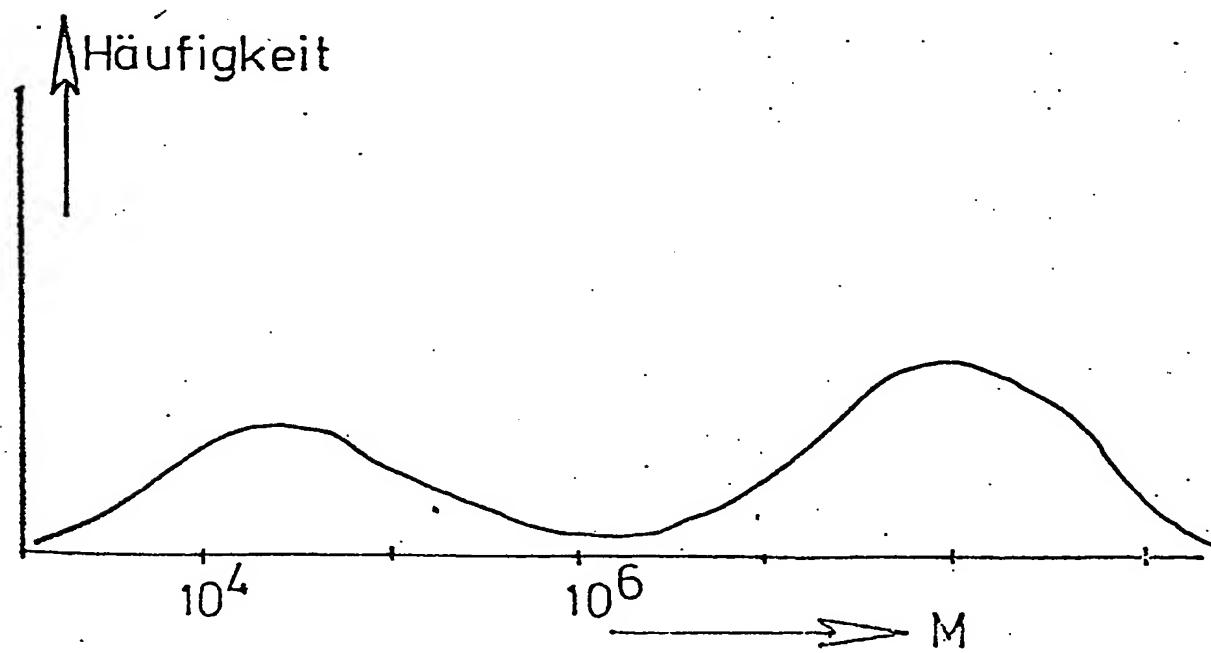


FIG.12



© 7. 2000

- 7/2

0093854

FIG. 13

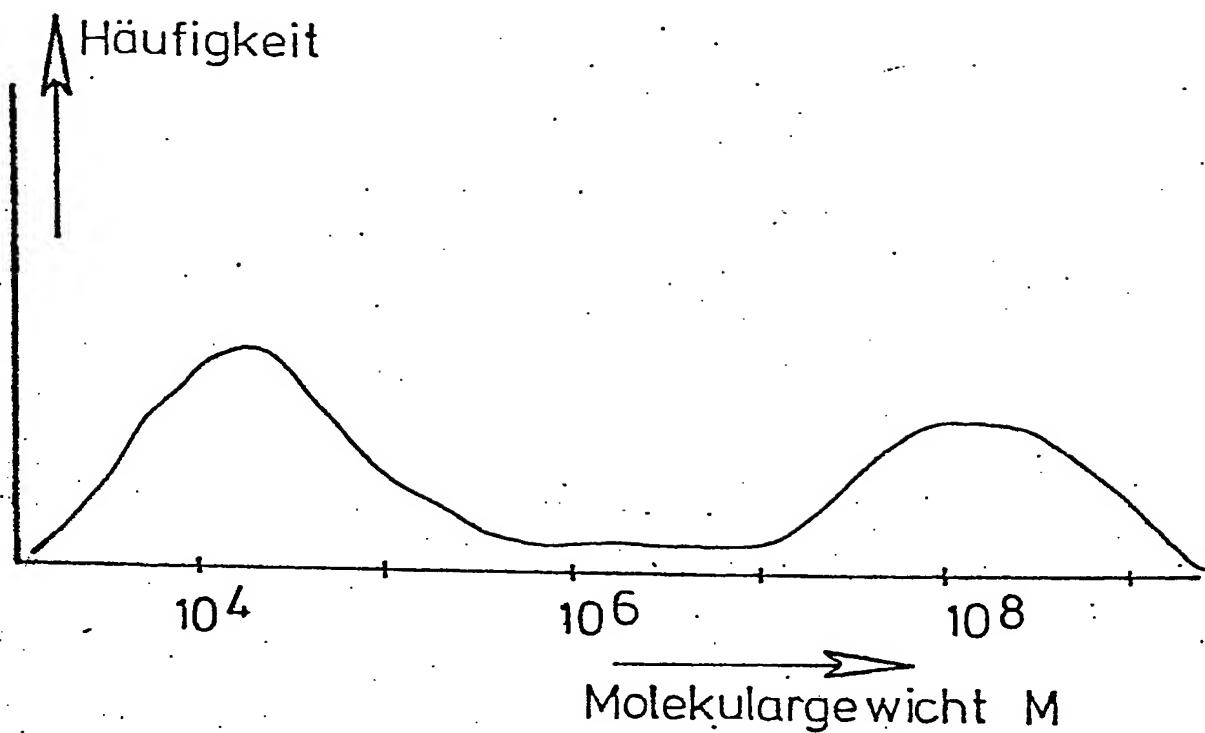
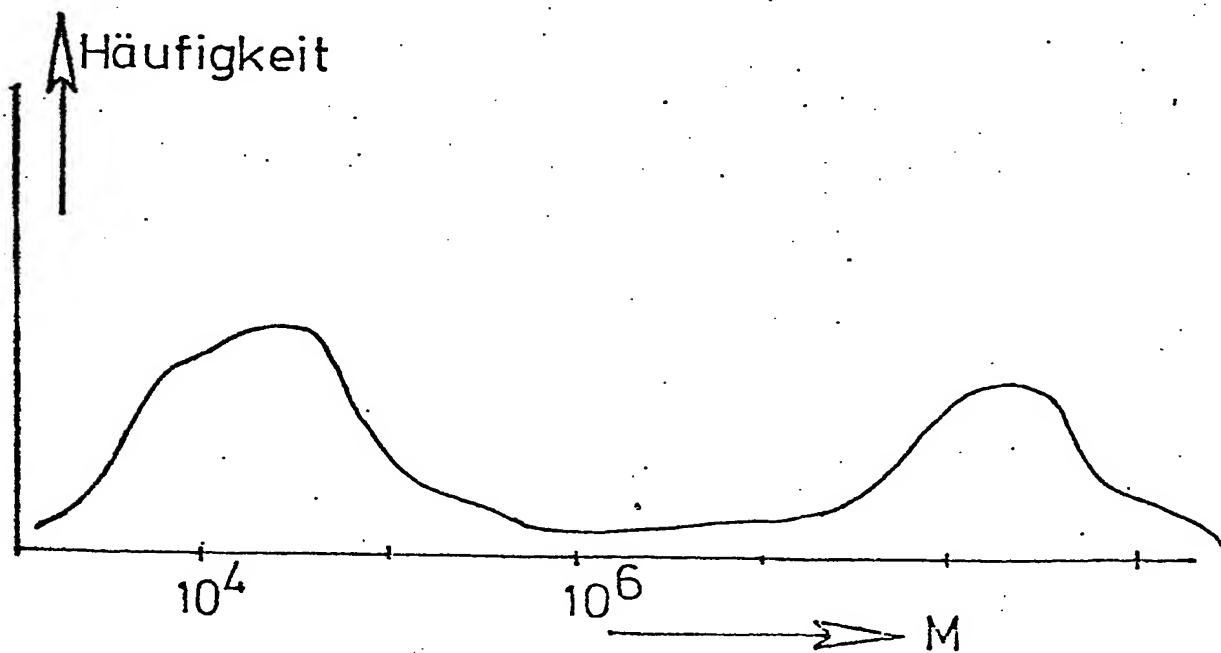


FIG. 14



- 8/12

0093854

FIG.15

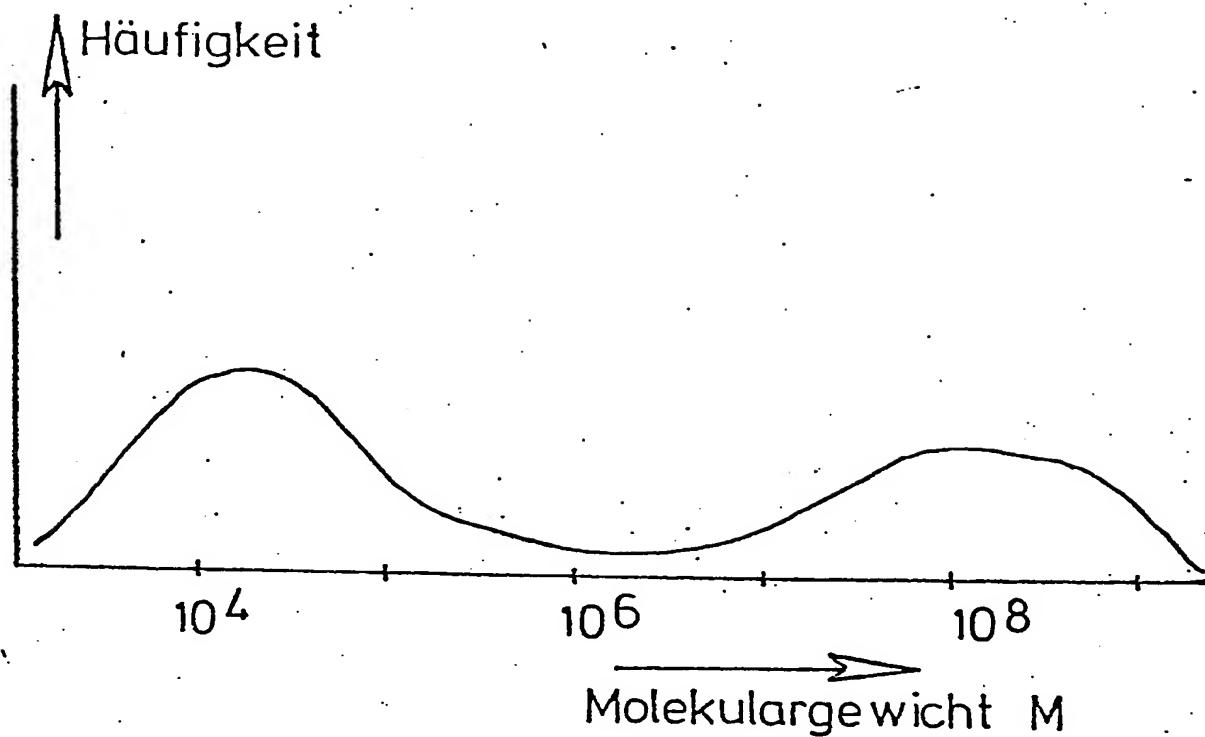
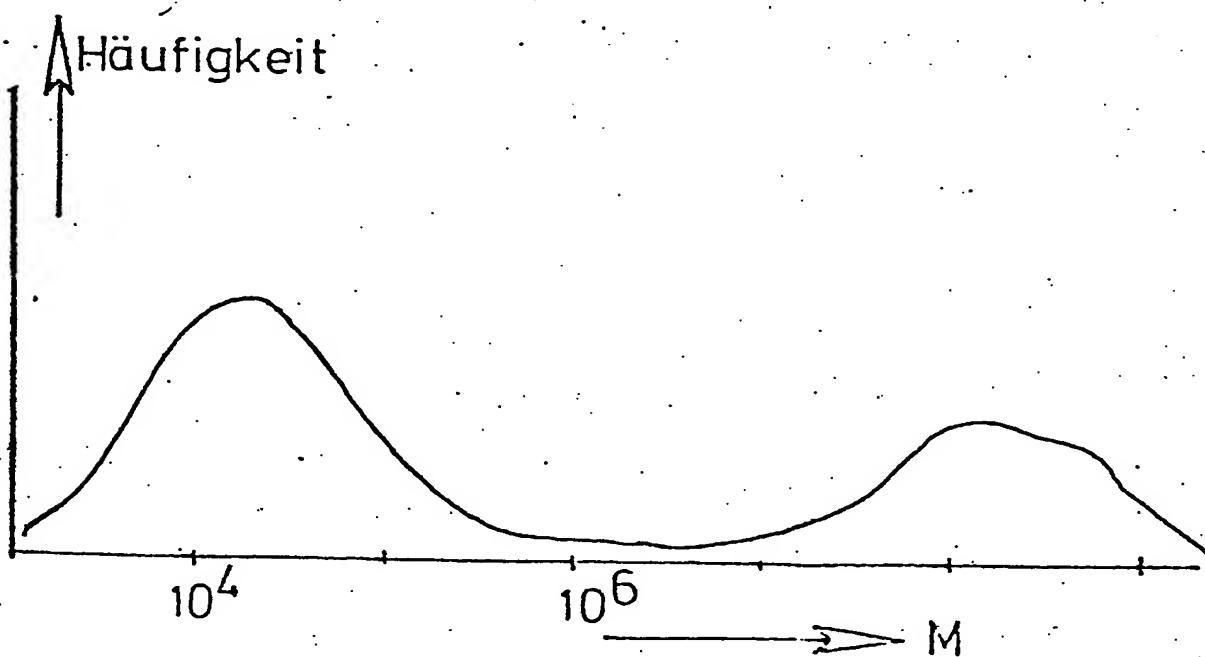


FIG.16



- 9/-  
12

0093854

FIG.17

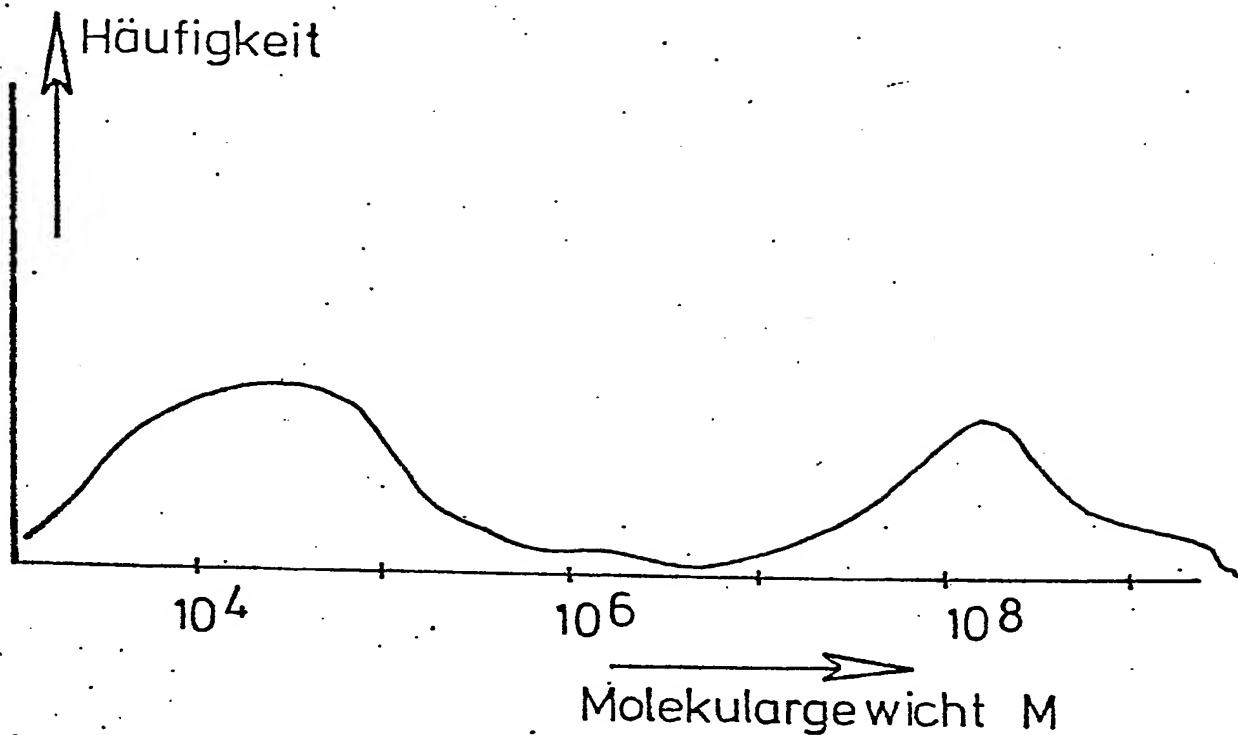
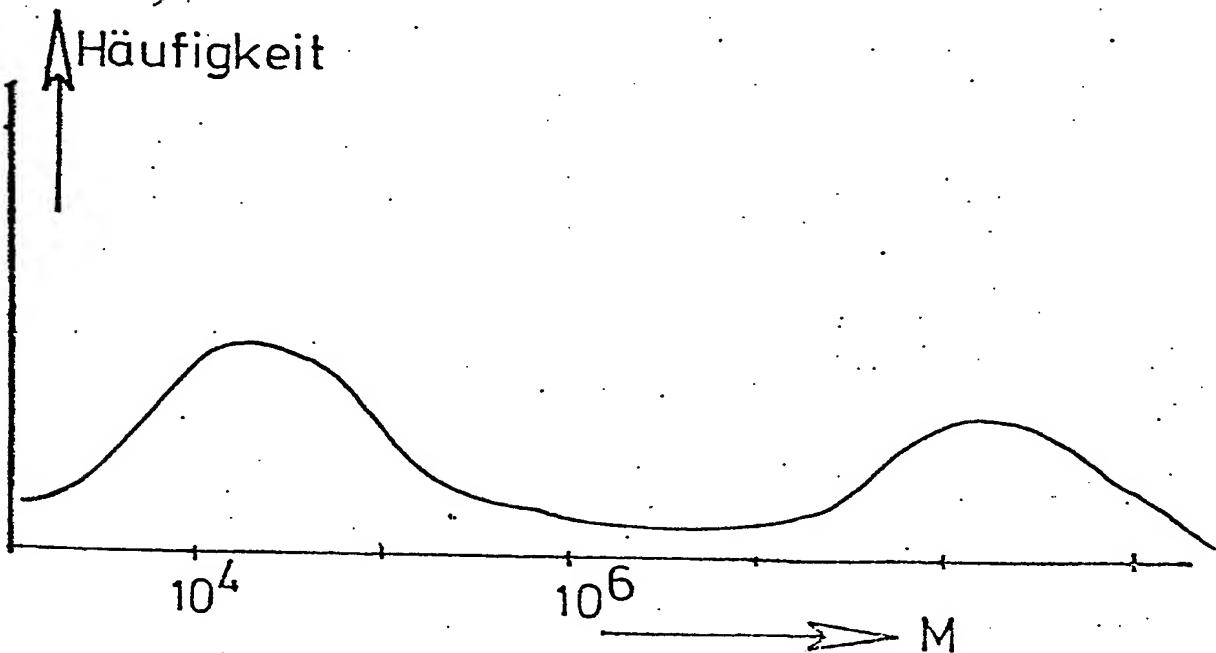


FIG. 18



- 10/-  
12

0093854

FIG. 19

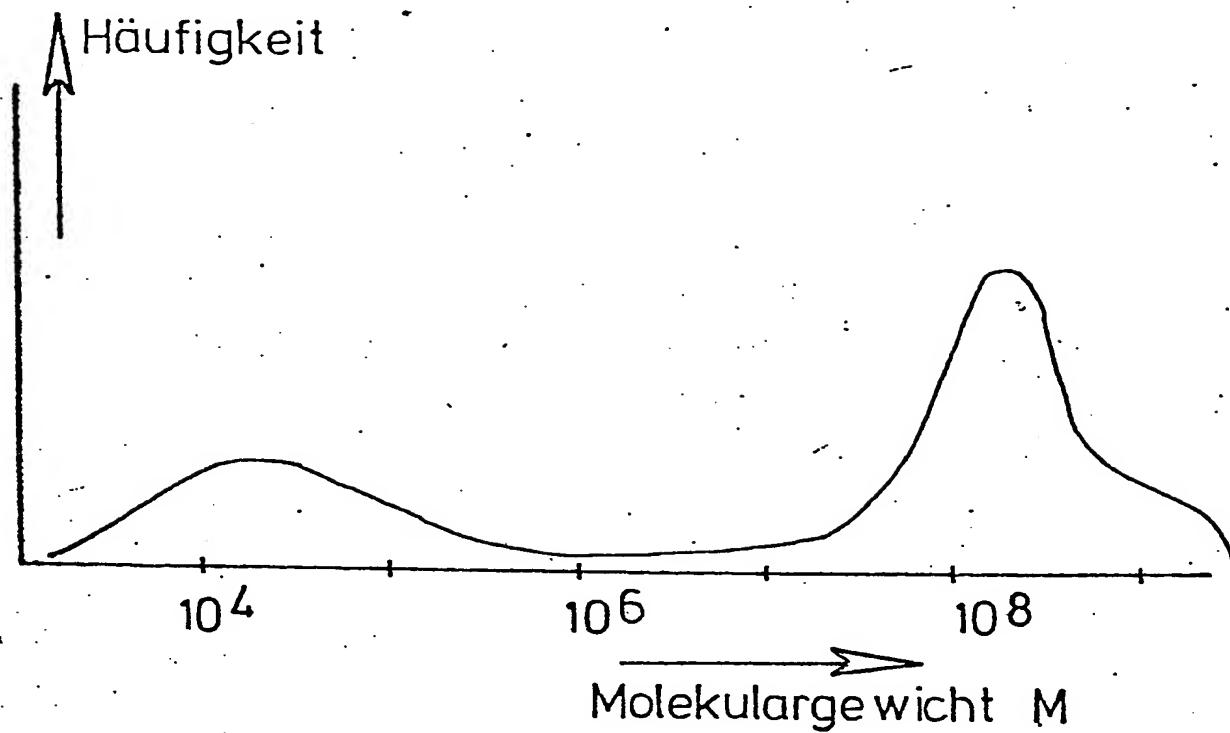
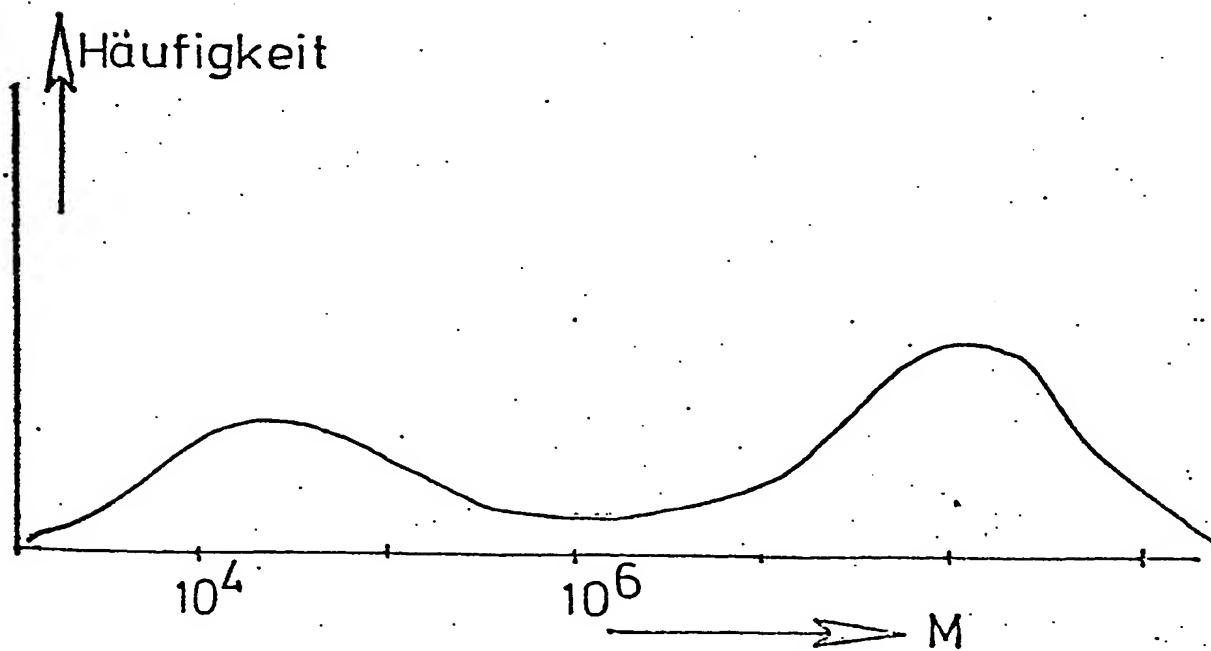


FIG. 20



- 11/12

0093854

FIG. 21

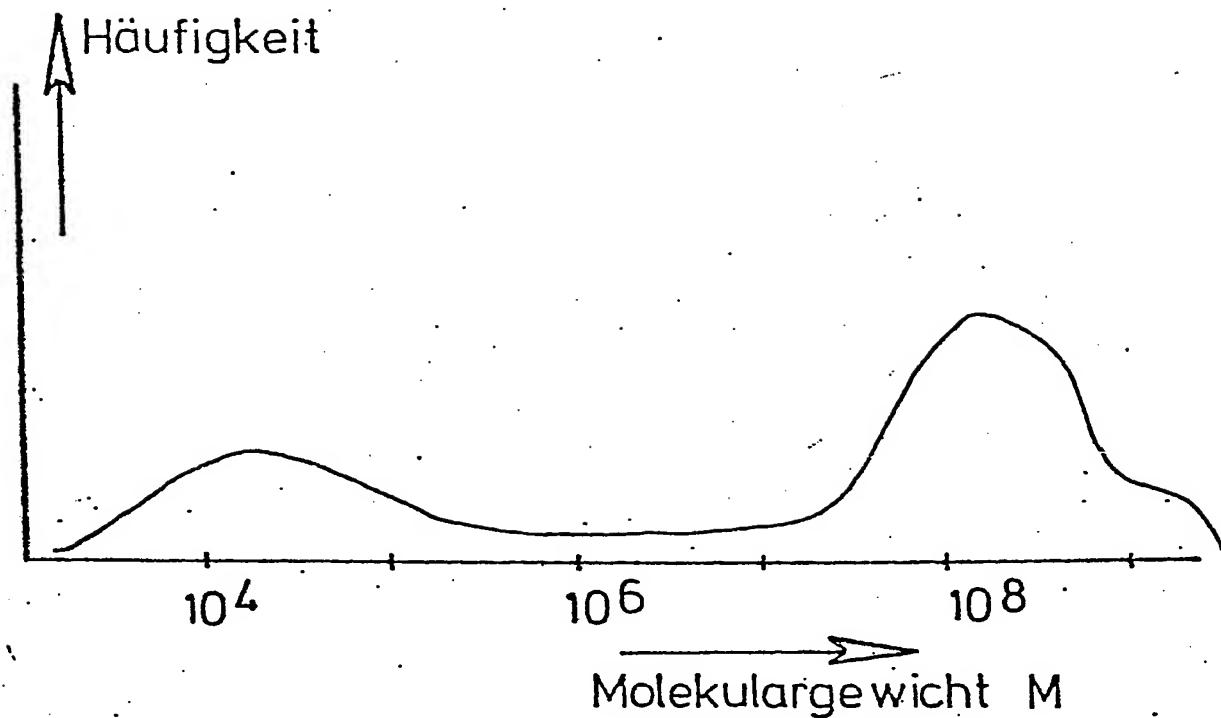


FIG. 22

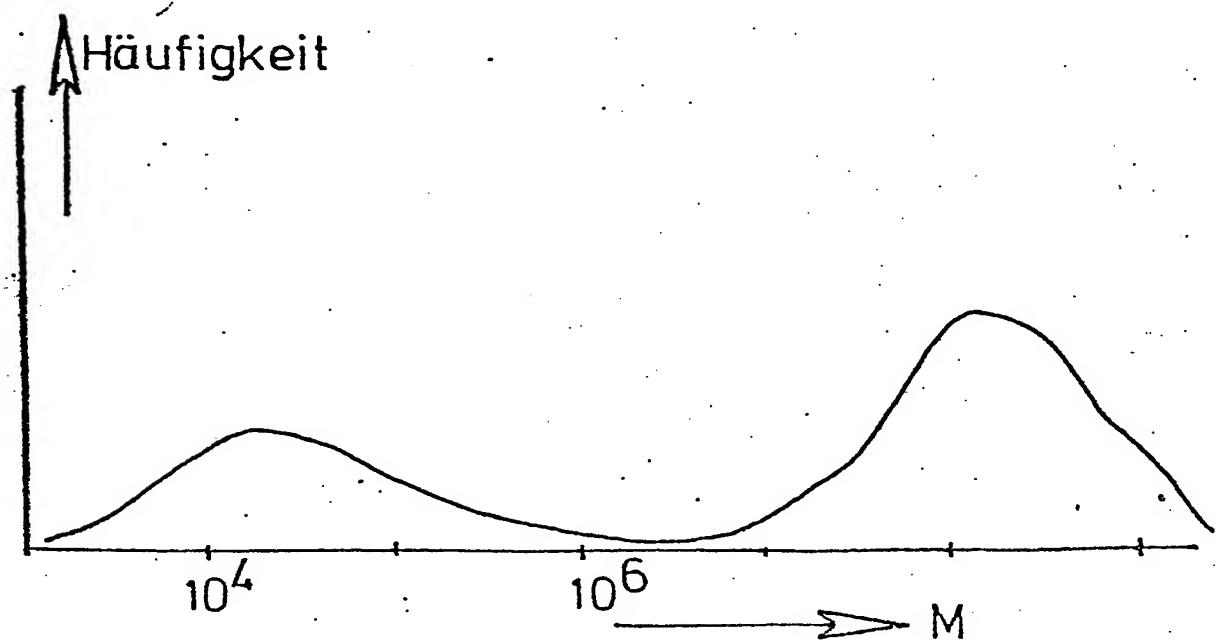


FIG. 23

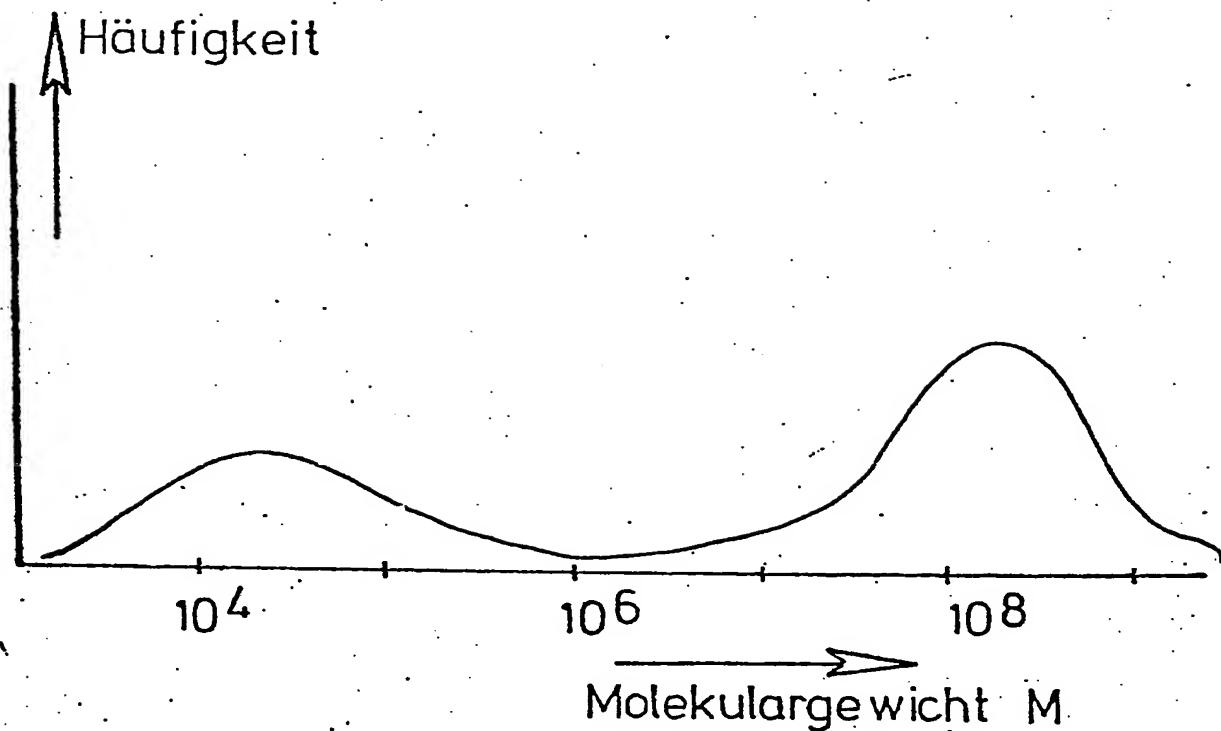
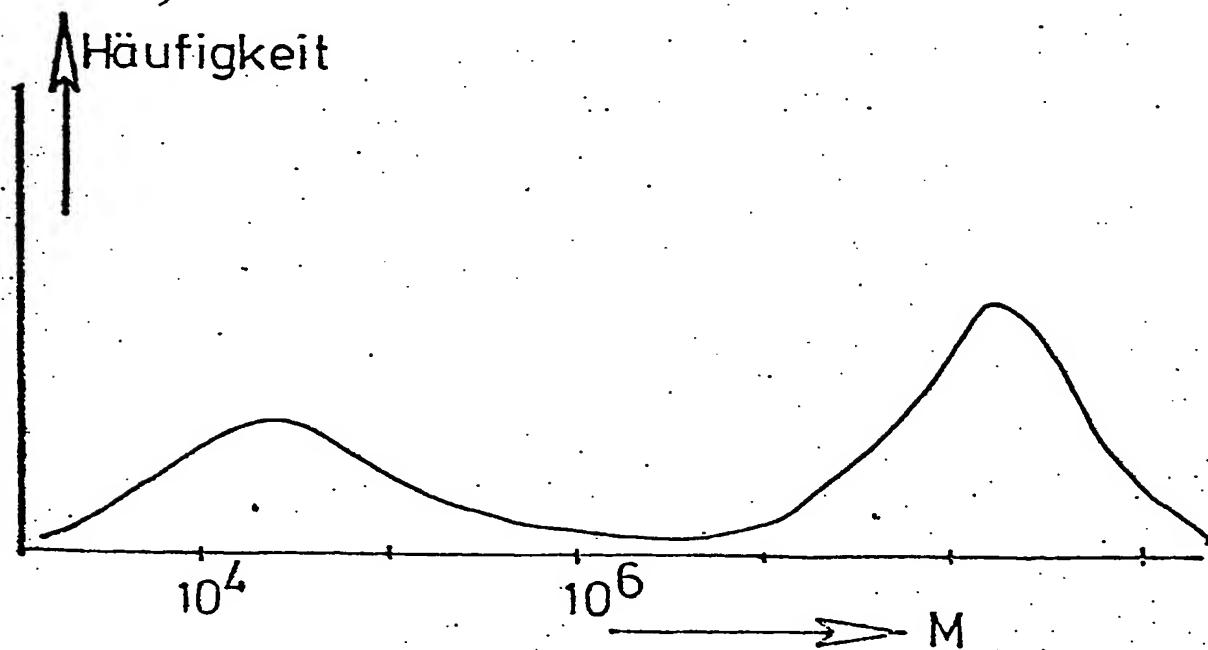


FIG. 24



**This Page Blank (uspto)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 093 854  
A3

A3

⑫ EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83102407.0

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 L 27/06

⑭ Anmeldetag: 11.03.83

⑩ Priorität: 06.05.82 DE 3216989

⑯ Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20  
D-4370 Marl 1(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.11.83 Patentblatt 83/46

⑰ Erfinder: Stützel, Bernhard, Dr.  
Stargarder Strasse 32  
D-4370 Marl(DE)

⑫ Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 04.01.84

⑭ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL SE

⑤ Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis von Polyvinylchlorid.

⑥ Hochtransparente schlagzähe Formmassen auf der Basis  
von Polyvinylchlorid enthalten als schlagzäh machende  
Komponente Polymerisate von Monomeren der folgenden  
Formel



R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 3 bis  
8 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher gegebenenfalls 1 bis  
3 Ethersauerstoffatome enthält.

EP 0 093 854 A3



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

**0093854**  
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2407

**EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE**

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
D, A	US-A-3 751 449 (R. GOBRAN) * Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 31-39; Spalte 3, Zeilen 1-32 *	1	C 08 L 27/06
A	BE-A- 688 851 (ICI)  -----		
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 5)			
C 08 L			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 23-09-1983	Prüfer BOLETTI C.M.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nüchternliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			